



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

**ΤΟΜΕΑΣ ΙΙ: ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΙΚΗΣ
ΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ**

**Μοριακές Προσομοιώσεις Εποξειδικών Ρητινών
Παρουσία Νερού**

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ:

Ζώη Χριστίνα Αθανασία

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ:

Θεόδωρος Θεοδώρου, Καθηγητής ΕΜΠ

ΑΘΗΝΑ, ΟΚΤΩΒΡΙΟΣ - ΣΕΠΤΕΜΒΡΙΟΣ 2018 -2019

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ	5
ΠΕΡΙΛΗΨΗ	6
ABSTRACT	8
ΕΙΣΑΓΩΓΗ	10
ΣΚΟΠΟΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ	14
ΕΝΟΤΗΤΑ Α: ΘΕΩΡΙΑ	15
1.1 Εισαγωγή στις μεθόδους προσομοίωσης (Ατομικές, Μοριακές Μέθοδοι)	15
1.2 Οι στόχοι της μοριακής δυναμικής	16
1.3 Μοριακές Αλληλεπιδράσεις	17
1.3.1 Μη δεσμικές αλληλεπιδράσεις	18
1.3.2 Δεσμικά Δυναμικά	18
1.3.3 Πεδία Δυνάμεων	20
1.3.4 DREIDING: Γενικό πεδίο δυνάμεων για μοριακές προσομοιώσεις / Εκθετική μορφή: DREIDING/X6	21
1.4 Ο αλγόριθμος MD	22
1.5 Πλεονεκτήματα Μοριακής Δυναμικής έναντι συμβατικών μεθόδων για τη μελέτη των εποξειδικών ρητινών και των φαινομένων γήρανσης.	23
1.6 Σημασία μοριακής μηχανικής στον τομέα της αεροναυπηγικής και αεροδιαστημικής	25
1.7 Ιστορικά δεδομένα σχετικά με τη μοριακή προσομοίωση ρητινών	27
1.8 Δημιουργία ατομιστικών μοντέλων εποξειδικών ρητινών	33
1.9 Διαδικασία Σταυροδέσμησης (κατά Clancy και Frankland)	34
1.11 Υγροθερμική Γήρανση	36
1.11.1 Γενική αναμενόμενη συμπεριφορά παρουσία νερού	42
1.11.2 Μακροσκοπική αλλοίωση εποξειδικών ρητινών παρουσία νερού	42
1.11.4 Επίδραση στη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης	43
1.11.5 Αντιστρεψιμότητα φαινομένου	46
1.12 Αντι-πλαστικοποίηση	46
1.13 Συσσωμάτωση του νερού στις εποξειδικές ρητίνες	47
1.13.1 Προσεγγιστικά μοντέλα απορρόφησης νερού	47
1.13.2 Επίδραση βαθμού σταυροδέσμησης στην απορρόφηση νερού	49
1.13.3 Δεσμοί μεταξύ εποξειδικής ρητίνης και νερού	50
1.13.4 Συσσωμάτωση Νερού (Water Clustering)	51

1.13.5 Είδη μορίων νερού και συμπλόκων νερού (Water Molecule Types and Water Cluster Types)	53
1.13.6 Επίδραση του νερού στη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης με βάση τον τύπο προσρόφησης του νερού	54
1.13.7 Διάχυση νερού στο εσωτερικό εποξειδικών ρητινών	54
1.13.8 Επίδραση υδροθερμικών κύκλων στην απορροφητικότητα της ρητίνης	56
1.13.9 Κινητικά μοντέλα διάχυσης	57
ΕΝΟΤΗΤΑ Β: ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ	59
2.1 Σύστημα μελέτης	59
2.2 Μέθοδος κατασκευής υγρού μίγματος μονομερών και τυχαίας τοποθέτησης μορίων νερού	60
2.3 Βαθμός Σταυροδέσμησης	61
2.4 Σταυροδέσμηση ξηρών συστημάτων	62
2.5 Εξισορρόπηση πριν από την χημική αντίδραση	63
2.6 Διαδικασία πολυμερισμού και σταυροδέσμησης	64
2.7 Πραγματοποίηση Μοριακών Προσομοιώσεων μετά τη διαδικασία σταυροδέσμησης	65
2.8 Προσθήκη μορίων νερού	65
2.10 Εκτίμηση στατιστικών σφαλμάτων	66
2.10.1 Η μέθοδος των υποδιαστημάτων (The blocking method)	67
2.11 Υπολογισμός μέτρου ελαστικότητας όγκου, μέσω της θεωρίας διακυμάνσεων όγκου	69
2.12 Υπολογισμός της θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης	70
2.13 Προσδιορισμός μέτρου ελαστικότητας και λόγου Poisson	71
ΕΝΟΤΗΤΑ Γ: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ	74
3.1 Εξισορρόπηση	74
3.2 Μέτρο Ελαστικότητας Όγκου	76
3.3 Θερμοκρασία Υαλώδους Μετάπτωσης	85
3.4 Μέτρο Ελαστικότητας και λόγος Poisson	98
ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	102
Βιβλιογραφία	104

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον Καθηγητή μου Δώρο Θεοδώρου, για την ευκαιρία που μου έδωσε να εκπονήσω τη διπλωματική εργασία μου, υπό την καθοδήγησή του, στο Εργαστήριο Υπολογιστικής Επιστήμης και Μηχανικής Υλικών. Αξιοποιώντας αυτή τη δυνατότητα, κατέφερα να αναπτύξω τις γνώσεις μου στο τομέα της υπολογιστικής μηχανικής και της επιστήμης των πολυμερών, ενώ παράλληλα ανέπτυξα την ωριμότητά μου τόσο σε επιστημονικό, όσο και σε εργασιακό επίπεδο. Επίσης, θα ήθελα να τον ευχαριστήσω για την αμέριστη βοήθειά του και τις συμβουλές του, καθ'όλη την πορεία μου στη σχολή και όχι μόνο την περίοδο εκπόνησης της διπλωματικής μου εργασίας.

Θερμές ευχαριστίες θα ήθελα να δώσω και στον Δρ. Άρη Σγούρο, για όλη τη βοήθεια και υποστήριξή του, όπως επίσης και σε όλα τα υπόλοιπα μέλη του εργαστηρίου, που μου πρόσφεραν τις συμβουλές τους και την ανιδιοτελή βοήθειά τους.

Τέλος, δεν θα μπορούσα να παραλείψω την οικογένειά μου και τους φίλους μου, που αποτέλεσαν το στήριγμά μου καθ'όλη τη διάρκεια των σπουδών μου.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στη παρούσα εργασία εξετάζεται η επίδραση της υγρασίας, σε σύστημα εποξειδικής ρητίνης, το οποίο αποτελείται από 64 μονομερή EPON-862 (*diglycidyl ether of bisphenol F - DGEBF*) και 32 μόρια σκληρυντή DETDA (*Diethyltoluenediamine*). Οι επιλεχθέντες βαθμοί σταυροδέσμευσης είναι 71% και 92%. Η μελέτη πραγματοποιείται υπολογιστικά, μέσω ατομικής προσομοίωσης.

Όσο αφορά το θεωρητικό κομμάτι της εργασίας, αρχικά, αναλύεται εκτενώς η φύση και ο στόχος της μοριακής δυναμικής καθώς και τα πλεονεκτήματά της έναντι συμβατικών μεθόδων γενικότερα, αλλά και συγκεκριμένα για τη μελέτη των εποξειδικών ρητινών και των φαινομένων γήρανσης που παρουσιάζονται σε αυτές. Επίσης, παρουσιάζονται αναλυτικά προηγούμενες προσπάθειες μελέτης του φαινομένου. Εξηγείται η κατασκευή πλήρως ατομιστικών μοντέλων εποξειδικών ρητινών με χρήση μοριακής μηχανικής και δυναμικής και περιγράφονται διαδικασίες σταυροδέσμευσης, με υπολογιστικές μεθόδους. Στη συνέχεια, εξετάζεται η φύση του ίδιου του υλικού παρουσία νερού και αναλύεται το φαινόμενο της γήρανσης λόγω υγρασίας. Εκτενής αναφορά γίνεται και στον τρόπο συσσωμάτωσης του νερού στο εσωτερικό εποξειδικών συστημάτων. Σχετικά με το υπολογιστικό κομμάτι της εργασίας, ο κύριος σκοπός του, είναι η ποσοτικοποίηση της επίπτωσης της υγρασίας στις μηχανικές και δυναμικές ιδιότητες του υλικού. Συγκεκριμένα, εξετάζεται η πιθανή μεταβολή στο μέτρο ελαστικότητας όγκου B , στο μέτρο ελαστικότητας Young E , στο λόγο Poisson ν και στη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης T_g , λόγω παρουσίας ροφημένου νερού από φυσικές και μόνο διεργασίες, αγνοώντας, δηλαδή το ενδεχόμενο χημικής αντίδρασης του νερού με το πολυμερές.

Για την πραγματοποίηση των υπολογισμών, σε ήδη υπάρχοντα μοντέλα εποξειδικών ρητινών, μεγέθους 3786 ατόμων και μήκους μοναδιαίου κελιού 35.04 Å, προστέθηκαν 14 μόρια νερού, που αντιστοιχούν στο 1% κατά βάρος του ξηρού συστήματος. Η επιλογή έγινε μετά από εκτενή μελέτη της βιβλιογραφίας, στην οποία φαίνεται οι συνήθεις τιμές απορρόφησης να κυμαίνονται από 1-3%. Η προσθήκη των μορίων νερού έγινε με χρήση της πλατφόρμας πολλαπλών κλιμάκων MAPS (*Materials and Process Simulation*), σχεδιασμένης από την εταιρεία Scienomics, ενώ η εξισορρόπηση των ενυδατωμένων συστημάτων πραγματοποιήθηκε με χρήση του λογισμικού πακέτου LAMMPS (*Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator*). Για την πραγματοποίηση των προσομοιώσεων χρησιμοποιήθηκε το πεδίο δυνάμεων

Dreiding-X6. Για κάθε εξεταζόμενο βαθμό σταυροδέσμευσης κατασκευάστηκαν τρεις διαφορετικές απεικονίσεις, στις οποίες τοποθετήθηκαν τα μόρια του νερού, σε τυχαίες θέσεις. Ο υπολογισμός του μέτρου ελαστικότητας όγκου B πραγματοποιήθηκε μέσω της θεωρίας διακυμάνσεων όγκου. Το σημείο υαλώδους μετάπτωσης εκτιμήθηκε μέσω ογκομετρικής μεθόδου, για την οποία συντάχθηκε πρόγραμμα ψύξης στο LAMMPS και με βάση τα αποτελέσματα της προσομοίωσης σχεδιάστηκαν διαγράμματα πυκνότητας συναρτήσει της θερμοκρασίας, από την κλίση των οποίων έγινε η εκτίμηση. Για την παραπάνω διαδικασία συντάχθηκε κατάλληλος αλγόριθμος στο MatLab. Τέλος, για την εξαγωγή του μέτρου ελαστικότητας Young και του λόγου Poisson, πραγματοποιήθηκαν πειράματα τάσης - παραμόρφωσης στο LAMMPS.

Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι το μέτρο ελαστικότητας όγκου έμεινε σταθερό και δεν επηρεάστηκε από την προσθήκη των 14 μορίων νερού, με τιμή $B = 4.18 \pm 0.30$ GPa, για βαθμό σταυροδέσμευσης $n = 71\%$ και $B = 4.47 \pm 0.01$ GPa, για $n = 92\%$. Όσο αφορά το σημείο υαλώδους μετάπτωσης παρατηρήθηκε σαφέστατη μείωσή του, σε σχέση με τα αντίστοιχα ξηρά συστήματα. Για τα ενυδατωμένα συστήματα, υπολογίστηκε το $T_g = 343.3 \pm 8.8$ K για $n = 71\%$, ενώ για το σύστημα με $n = 92\%$, υπολογίστηκε $T_g = 441.3 \pm 33.2$ K. Σχετικά με το μέτρο ελαστικότητας Young, για $n = 71\%$ υπολογίζεται 3.2 ± 0.5 GPa, ενώ για $n = 92\%$ υπολογίζεται 3.2 ± 0.3 GPa και ο λόγος Poisson $\nu = 0.41 \pm 0.01$ και $\nu = 0.37 \pm 0.01$, αντίστοιχα. Το μέτρο ελαστικότητας και ο λόγος Poisson, φαίνεται να μην διαταράσσονται, επίσης, και κυμαίνονται εντός στατιστικού σφάλματος, σε σχέση με τις αντίστοιχες τιμές για τις ξηρές ρητίνες. Για όλα τα αποτελέσματα υπάρχουν πειραματικά στοιχεία της βιβλιογραφίας που να στηρίζουν την εγκυρότητα των εξαγόμενων προβλέψεων.

ABSTRACT

The present work examines the effect of moisture on an epoxy resin system consisting of 64 EPON-862 monomers (*diglycidyl ether of bisphenol F - DGEBF*) and 32 DETDA hardener molecules (*Diethyltoluenediamine*). The examined crosslinking degrees are 71% and 92%. All estimations are carried out by using computational methods and computer simulations.

As far as the theoretical part of the work is concerned, firstly, extensive reference is made to the nature and purpose of molecular dynamics as well as its advantages over conventional methods in general, but also to the study of epoxy resins and the aging phenomena presented therein. Moreover, previous attempts to study the phenomenon are presented in detail. In addition, the methodology of creating fully atomistic models of epoxy resins and simulating crosslinking processes with molecular mechanics and molecular dynamics are described. What is more, the effect of aging due to moisture content in the resin is analyzed. An extensive description is also provided for how water is absorbed inside epoxy systems. The computational part of the work, which is its main purpose, is to quantify the impact of moisture on the mechanical and dynamical properties of the material. In particular, possible changes in the bulk modulus B , the Young modulus E , the Poisson ν ratio and the glass transition temperature T_g are examined. Only physical processes involving the sorbed water were taken into account, i.e. possible chemical reactions of water with the polymer matrix were not considered.

To carry out the calculations, 14 water molecules corresponding to 1% wt of the dry system were added to existing models of epoxy resins, with 3786 atoms and 35.04 Å unit cell length. The water content was chosen on the basis that the usual absorption values range from 1-3% for epoxy resins. Water molecules were added using the MAPS (*Materials and Process Simulation*) package designed by Scienomics, while the systems were equilibrated using LAMMPS (*Large-scale Atomic / Molecular Massively Parallel Simulator*). The Dreiding-X6 force field was used to perform the simulations. For each examined crosslinking degree, three different configurations were made, in which the water molecules were placed at random locations. The bulk modulus B was calculated using the volume fluctuation theory. The glass transition temperature was estimated via a volumetric method, which involves a cooling process in LAMMPS. Based on these simulations, the temperature dependence of the density on temperature was plotted and from the

break of the slope T_g was estimated. An appropriate algorithm was also developed in MatLab for the above procedure. Finally, for the extraction of Young's modulus and Poisson's ratio, stress-strain experiments were performed using LAMMPS.

The results showed that the bulk modulus remained stable and was not affected by the addition of the 14 water molecules, with $B = 4.18 \pm 0.30$ GPa, for crosslinking degree $n = 71\%$ and $B = 4.47 \pm 0.01$ GPa, for $n = 92\%$. For the hydrated systems, $T_g = 343.3 \pm 8.8$ K for $n = 71\%$, while for $n = 92\%$, $T_g = 441.3 \pm 33.2$ K. Regarding the glass transition point, there was a noticeable decrease compared with the dry systems. With respect to Young's modulus, for $n = 71\%$ was estimated 3.2 ± 0.5 GPa, while for $n = 92\%$ it was estimated as 3.2 ± 0.3 . The Poisson ratio, on the other hand, was $n = 0.41 \pm 0.01$ and $n = 0.37 \pm 0.01$, respectively at the two studied degrees of crosslinking. The Young's modulus and Poisson's ratio also appear not to change with water content at the concentration studied, as their values are within statistical error of those of the dry resins. For all the results, one can find in the literature experimental data supporting the validity of the above predictions.

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Τα εποξειδικά αποτελούν μια κατηγορία πολυμερικών υλικών που παίζουν σπουδαίο στη σύγχρονη κοινωνία. Κυρίαρχος είναι ο ρόλος τους στις αεροναυπηγικές και αεροδιαστημικές εφαρμογές, όπου χρησιμοποιούνται ως συγκολλητικά, καθώς και ως συστατικά μήτρας σε σύνθετα υλικά. ^{[1][2]} Άλλες δομικές εφαρμογές στις οποίες συναντώνται είναι στον τομέα της αυτοκινητοβιομηχανίας, της ναυπηγικής βιομηχανίας, της οικοδομής, της μικροηλεκτρονικής κλπ. Το 2013 η παγκόσμια αγορά των εποξειδικών ρητινών είχε αξία 18.6 δις \$ και μέχρι το έτος 2018 είχε εκτιμηθεί ότι θα ανέλθει στα 25 δις \$. ^[3]

Γενικά, τα σύνθετα με βάση εποξειδικές ρητίνες χρησιμοποιούνται επίσης συχνά σε εφαρμογές στις οποίες οι μακροπρόθεσμες ιδιότητες τους είναι πρωταρχικής σημασίας. ^[4] Τα εποξειδικά και εποξειδικά σύνθετα υλικά χρησιμοποιούνται ως δομικά υλικά σε διάφορες βιομηχανικές περιοχές λόγω των προηγμένων ιδιοτήτων τους και της πολυλειτουργικότητάς τους όπως η υψηλή δυσκαμψία, ο χαμηλός συντελεστής θερμικής διαστολής και το μικρό βάρος. Επίσης, ο χρόνος ζωής των εποξειδικών σύνθετων υλικών είναι ακόμη μεγαλύτερος από αρκετές δεκαετίες και μπορούν να εκτεθούν σε αντίξοο περιβάλλον λειτουργίας, όπως σε θερμικά αυξημένες, κρυογονικές και υγρές συνθήκες. ^[5] Ως δομικά υλικά, τα πολυμερή παρουσιάζουν γενικά πολλές επιδόσεις ανώτερες από τα συμβατικά υλικά, για παράδειγμα, έχουν παρόμοιες εξαιρετικές θερμικές και μηχανικές ιδιότητες, αλλά είναι πολύ φθηνότερα και ελαφρύτερα από τα μέταλλα και όχι πιο εύθραυστα από τα κεραμικά. Εξάλλου, τα πολυμερή μπορούν να χρησιμοποιηθούν ευρέως ως «μαλακά υλικά» (π.χ. σε επικαλύψεις και κόλλες) κάτι το οποίο δεν ισχύει στις περιπτώσεις των μετάλλων και των κεραμικών. ^[6] Έτσι, τα πολυμερή αντικαθιστούν τα τελευταία σε όλο και πιο πρακτικούς τομείς.

Οι θερμοσκληρυνόμενες εποξειδικές ρητίνες χρησιμοποιούνται ευρέως ως κόλλες, σε σύνθετα υλικά και ως προστατευτικά στρώματα σε επιφάνειες (π.χ. βαφές). Αυτό οφείλεται στις καλές θερμικές, χημικές, φυσικές, ηλεκτρικές και μηχανικές ιδιότητες τους, σε συνδυασμό με ικανοποιητικά χαρακτηριστικά επεξεργασίας τους. ^[7]

Τα σύνθετα υλικά με μήτρα εποξειδικής ρητίνης διαθέτουν υψηλή αντοχή στη μόνωση, εξαιρετική χημική σταθερότητα, ισχυρή περιβαλλοντική προσαρμοστικότητα και επομένως

χρησιμοποιούνται ευρέως σε ηλεκτρικούς εξοπλισμούς ως υλικά χύτευσης και σφράγισης (*molding and sealing materials*)^[8] Μάλιστα, μπορούν εύκολα να βρεθούν σε εφαρμογές μικρο-ηλεκτρομηχανικών συστημάτων (MEMS).^[9] Στη μικροηλεκτρονική, οι εποξειδικές ρητίνες χρησιμοποιούνται ως επιστρωτικός παράγοντας στους θύλακες τοποθέτησης συγκροτημάτων τσιπ σε πλακέτες τυπωμένων κυκλωμάτων (*microelectronic packaging*).^[7] Επιπλέον, η ίδια η πλακέτα του τυπωμένου κυκλώματος αποτελείται από ένα σύνθετο υλικό από εποξειδική ρητίνη και ίνες υάλου.^[10] Ως αντιπροσωπευτικό μοντέλο, μπορεί να αναφερθεί ένα εποξυ-δεσμευμένο υλικό σύστημα (*epoxy-bonded material system*), τυπικό σε εφαρμογές σε MEMS, το οποίο αποτελείται από SU-8 (*photoresist*) συνδεδεμένο με υπόστρωμα πυριτίας. Ορισμένες προκαταρκτικές μελέτες^[11] ανέφεραν ότι η φωτοανθεκτική ρητίνη SU-8 έχει υψηλότερο μέτρο Young σε σχέση με φωτοανθεκτικές ρητίνες που χρησιμοποιούνται συχνά, όπως ο πολυ(μεθακρυλικός μεθυλεστέρας) (PMMA). Επομένως, αυτό το χαρακτηριστικό θέτει το SU-8 ως προτιμότερο για εφαρμογές σε MEMS. Όμως, η απόδοση του φωτοανθεκτικού SU-8 υπό συνθήκες υγρασίας δεν είναι ακόμη πλήρως γνωστή σε αυτό το στάδιο, γεγονός που μπορεί να είναι ένα σημαντικό μέλημα για την αντοχή ολόκληρου του συστήματος SU-8/πυριτίας.^[9]

Η ανθεκτικότητα αυτών των υλικών συστημάτων καθορίζεται κυρίως από τη μηχανική αξιοπιστία των συνδεδεμένων υλικών και την ενδοεπιφανειακή ακεραιότητα. Το εποξειδικό έχει ένα τρισδιάστατο ομοιοπολικό δίκτυο που συντίθεται χημικά με μια διαδικασία σταυροδέσμησης, η οποία προσφέρει στο υλικό αξιοσημείωτες ιδιότητες, όπως υψηλό βαθμό σταυροδέσμησης (*cross-linking degree*) και δυσκαμψία (*stiffness*). Επομένως, το εποξειδικό μπορεί να διατηρεί μεγάλο βαθμό παραμόρφωσης, το οποίο παρέχει στο υλικό ισχυρή αξιοπιστία, από μηχανικής άποψης. Εν τω μεταξύ, το εποξειδικό προσκολλάται καλά στα διασυνδεδεμένα με αυτό υλικά, χαρακτηριστικό, το οποίο είναι απαραίτητο για τη λειτουργικότητα και την απόδοση πολλών συστημάτων εποξειδικών υλικών, όπως: εποξειδικών/πυριτικών νανοσύνθετων υλικών και επιφανειών σκυροδέματος/εποξειδικού. Ωστόσο, καθώς η εποξειδική ουσία είναι ευαίσθητη στην υγρασία του αέρα, η υγρασία μπορεί να απορροφηθεί στα συστήματα εποξειδικών υλικών και να αλληλεπιδράσει με τα υλικά, με τα οποία είναι συνδεδεμένη η ρητίνη, γεγονός το οποίο μπορεί να επηρεάσει τη μηχανική αξιοπιστία των συστατικών και την ενδοεπιφανειακή ακεραιότητα των υλικών συστημάτων. Αυτή η υποβάθμιση που επηρεάζεται από την υγρασία αποτελεί βασική μέριμνα για εφαρμογές μηχανικής που αφορούν τα συστήματα εποξειδικών

υλικών, καθώς θα μπορούσε να οδηγήσει σε δομική αστοχία πριν από τον αναμενόμενο χρόνο ζωής (*service life*).^[9]

Παρά το γεγονός ότι υπάρχουν πληθώρα μελετών πάνω σε εποξειδικά συστήματα, είναι ακόμα δύσκολο να προβλεφθεί η επίδραση της υγροθερμικής γήρανσης σε αυτά, εξαιτίας της σύνθετης δομής των υλικών αυτών. Με τον όρο υγροθερμική γήρανση, στη βιβλιογραφία, αναφέρεται τυπικά η υποβάθμιση της απόδοσης ενός υλικού λόγω παρατεταμένης έκθεσης σε υγρασία και σε συνθήκες μεταβλητής θερμοκρασίας. Σε αυτή την εργασία, μελετάται η επίπτωση της υγρασίας στα δομικά χαρακτηριστικά ενός εποξειδικού συστήματος με υπολογιστική προσομοίωση σε μοριακό επίπεδο.

Γενικά η απορρόφηση νερού στις εποξειδικές ρητίνες μπορεί να είναι μια σύνθετη διαδικασία ακόμη και υπό ελεγχόμενες εργαστηριακές συνθήκες. Μερικοί κύριοι παράγοντες που επηρεάζουν την απορροφητικότητα των εποξειδικών υλικών, καθώς και την μεταβολή των ιδιοτήτων τους παρουσία υγρασίας, είναι η χημεία του συστήματος, ο βαθμός σταυροδέσμευσης, η διαδικασία σταυροδέσμευσης, η θερμοκρασία λειτουργίας του υλικού και η σχετική υγρασία του περιβάλλοντος. Οι πειραματικές μελέτες έχουν διαπιστώσει ύπαρξη νερού σε δύο διαφορετικές καταστάσεις, «ελεύθερη» και «δεσμευμένη». Πρόσθετες μελέτες έχουν βρει ακόμη και δύο διαφορετικές «δεσμευμένες» καταστάσεις για το νερό στην εποξειδική ρητίνη. Η απορρόφηση του νερού μπορεί να επιφέρει τόσο αναστρέψιμες, όσο και μη αναστρέψιμες αλλαγές. Ωστόσο, είναι λογικό να υποθέσουμε ότι η περιεκτικότητα σε νερό γενικά θα αυξηθεί με έκθεση σε νερό ή περιβάλλον που περιέχει υδρατμούς και θα φτάσει σε μια τιμή κορεσμού. Γενικά, το νερό πλαστικοποιεί τις εποξειδικές ρητίνες, μειώνοντας τις μηχανικές ιδιότητές τους, όπως η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης, T_g ή το μέτρο Young. Παρατηρούμε λοιπόν, ότι υπάρχει μία γενική κατεύθυνση ως προς την κατανόηση του φαινομένου, αλλά ακόμα υπάρχουν πολλά αναπάντητα ερωτήματα.

Σταυροδεσμευμένα πολυμερή, όπως τα εποξειδικά, έχουν εξαιρετικά πολύπλοκες, εκτενώς συνδεδεμένες μοριακές αρχιτεκτονικές. Λόγω της σύνθετης δομής των πολυμερών με σταυροδεσμούς, έχει διεξαχθεί περιορισμένη μόνο έρευνα στην πλήρως ατομική μοντελοποίηση αυτών των διασταυρωμένων μακρομοριακών δομών. Βέβαια τα τελευταία έτη έχουν αναπτυχθεί ποικίλες υπολογιστικές μέθοδοι κατασκευής σταυροδεσμευμένων ατομικών δομών, για τη μελέτη

των μηχανικών ιδιοτήτων τους. Η μοριακή δυναμική (MD) έχει αποτελέσει ένα πολύ χρήσιμο εργαλείο στη συγκεκριμένη προσπάθεια. Κλασσικό παράδειγμα, αποτελούν οι προσομοιώσεις τάσης-παραμόρφωσης μοριακής δυναμικής, οι οποίες χρησιμοποιούνται εδώ και κάποιο χρονικό διάστημα. Ωστόσο, η εκτέλεση αυτών των προσομοιώσεων δεν είναι μια τετριμμένη εργασία. Μπορεί να είναι δύσκολο να αποκτηθούν μηχανικές ιδιότητες από την ατομική προσομοίωση, οι οποίες να προσεγγίζουν καλά τις πειραματικά μετρημένες τιμές, λόγω της δυσκολίας κατασκευής αυτών των μοντέλων και των διαφόρων παραμέτρων που εμπλέκονται.

ΣΚΟΠΟΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ

Σκοπός της παρούσας εργασίας είναι η μελέτη της επίπτωσης της υγρασίας πάνω στις μηχανικές και δυναμικές ιδιότητες των εποξειδικών ρητινών. Συγκεκριμένα, πραγματοποιούνται μοριακές προσομοιώσεις μεγάλης κλίμακας, με τη μέθοδο της μοριακής δυναμικής, με σκοπό τη μελέτη της επίδρασης της υγρασίας στο μέτρο ελαστικότητας όγκου, στη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης και στο μέτρο ελαστικότητας Young. Εξετάζεται μόνον η φυσική επίδραση του ροφημένου νερού πάνω στις θεωρούμενες ιδιότητες, δηλαδή δεν θεωρείται οποιασδήποτε μορφή χημική αντίδραση μεταξύ νερού και ρητίνης. Το προς εξέταση σύστημα αποτελείται από το μονομερές EPON-862 (διγλυκιδυλαιθέρας της διφαινόλης F - DGEBF), με σκληρυντή DETDA (Διαιθυλο-τολουολιο-διαμίνη).

Αρχικά, σε έτοιμες μοριακές δομές που αναπαριστούν την εποξειδική ρητίνη εισάγονται μόρια νερού, σε συγκέντρωση 1% κατά βάρος της ξηρής ρητίνης, με χρήση του πακέτου MAPS. Η επιλογή της συγκεκριμένης ποσότητας έγινε μετά από εκτεταμένη μελέτη προηγούμενων ερευνών, οι οποίες έδειξαν ότι οι συνήθεις ποσότητες απορροφούμενης υγρασίας υπό ατμοσφαιρικές συνθήκες κυμαίνονται από 1-3% κατά βάρος. Έπειτα, αφού εξισορροπηθούν οι ενυδατωμένες δομές, ποσοτικοποιούνται οι μεταβολές που έχουν προκληθεί, λόγω της υγρασίας, στις ελαστικές σταθερές και στο σημείο υαλώδους μετάπτωσης.

Σημαντικό είναι να τονισθεί, ότι δεν έχουν πραγματοποιηθεί πολλές πλήρεις ατομικές προσομοιώσεις σε πολυμερή με σταυροδέσμευση και με παρουσία νερού, στις οποίες να έχουν υπολογιστεί μηχανικές ιδιότητες συναρτήσει της μοριακής δομής.^[12] Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι τα σταυροδεσμευμένα πολυμερή έχουν εξαιρετικά πολύπλοκες διασυνδεδεμένες μοριακές αρχιτεκτονικές, αλλά και στην πολύπλευρη φύση του φαινομένου της γήρανσης παρουσία υγρασίας.^[2]

ΕΝΟΤΗΤΑ Α: ΘΕΩΡΙΑ

1.1 Εισαγωγή στις μεθόδους προσομοίωσης (Ατομικές, Μοριακές Μέθοδοι)

Η προσέγγιση που υιοθετείται από την υπολογιστική μηχανική είναι η διαμόρφωση ενός συνόλου ολοκληρωμένων προγνωστικών μοντέλων, που γεφυρώνουν τις κλίμακες χρόνου και μήκους που σχετίζονται με τη συμπεριφορά των υλικών από τη νανο μέχρι τη μέσο κλίμακα. Αυτά τα μοριακά μοντέλα περιλαμβάνουν χιλιάδες και ίσως εκατομμύρια άτομα και μπορούν να λυθούν με τις μεθόδους της μοριακής μηχανικής, της μοριακής δυναμικής και με προσομοιώσεις Monte-Carlo. Χρησιμοποιούνται για την πρόβλεψη της θεμελιώδους, μοριακής συμπεριφοράς του υλικού. Οι μέθοδοι είναι τόσο στατικές όσο και δυναμικές. Για παράδειγμα, η μοριακή μηχανική μπορεί να ορίσει στατικά τη δομή σε κατάσταση ελάχιστης ενέργειας και η μοριακή δυναμική μπορεί να επιλύσει την εξέλιξη σε κλίμακα φεμτοδευτερολέπτων έως και μικροδευτερολέπτων ενός μορίου ή ενός συνόλου μορίων. Αυτές οι προσεγγίσεις μπορούν να μοντελοποιήσουν τόσο δεσμικές όσο και μη δεσμικές δυνάμεις (π.χ. van der Waals και ηλεκτροστατικές), αλλά συνήθως δεν μπορούν να προσομοιώσουν τη διάσπαση των δεσμών.^[1]

Η μέθοδος της μοριακής δυναμικής (*molecular dynamics-MD*) εισήχθη για πρώτη φορά από τους Alder και Wainwright στα τέλη της δεκαετίας του 1950, για τη μελέτη αλληλεπιδράσεων μεταξύ σκληρών σφαιρών. Πολλές σημαντικές ιδέες σχετικά με τη συμπεριφορά απλών υγρών προέκυψαν από τις μελέτες τους. Η επόμενη μεγάλη πρόοδος ήταν το 1964, όταν ο Rahman πραγματοποίησε την πρώτη προσομοίωση χρησιμοποιώντας ένα ρεαλιστικό δυναμικό για το υγρό αργόν. Στην τρέχουσα βιβλιογραφία, συνήθως βρίσκουμε προσομοιώσεις μοριακής δυναμικής οργανικών και ανόργανων υλικών συστημάτων που αντιμετωπίζουν ποικίλα ζητήματα, όπως η θερμοδυναμική της βιολογικής διεργασίας, η φυσικοχημεία πολυμερών και η κρυσταλλική δομή. Ο αριθμός των τεχνικών προσομοίωσης έχει αυξηθεί σημαντικά, έτσι ώστε πλέον να υπάρχουν πολλές εξειδικευμένες τεχνικές για συγκεκριμένα προβλήματα, συμπεριλαμβανομένων μικτών κβαντομηχανικών-κλασικών προσομοιώσεων. Οι τεχνικές προσομοίωσης μοριακής δυναμικής χρησιμοποιούνται ευρέως για να βοηθήσουν στην ερμηνεία πειραματικών αποτελεσμάτων από κρυσταλλογραφία ακτίνων Χ και φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού (*nuclear magnetic resonance spectroscopy*).^[1]

Οι προσομοιώσεις μοριακής δυναμικής παράγουν πληροφορίες στη νάνο κλίμακα, συμπεριλαμβανομένων των ατομικών θέσεων και των ταχυτήτων. Η μετατροπή αυτών των πληροφοριών σε μακροσκοπικά παρατηρήσιμα στοιχεία όπως η πίεση, η ενέργεια, οι θερμοχωρητικότητες κ.λ.π. απαιτεί στατιστική μηχανική. Ένα πείραμα συνήθως γίνεται σε ένα μακροσκοπικό δείγμα που περιέχει έναν εξαιρετικά μεγάλο αριθμό ατόμων ή μορίων, που αντιπροσωπεύουν έναν τεράστιο αριθμό διαμορφώσεων (*conformations*). Στη στατιστική μηχανική, οι μέσοι όροι που αντιστοιχούν στις πειραματικές μετρήσεις ορίζονται με βάση μέσους όρους συνόλων.^[1]

Για να εξασφαλιστεί ένας σωστός μέσος όρος, μια προσομοίωση μοριακής δυναμικής πρέπει να περιλαμβάνει έναν μεγάλο αριθμό αντιπροσωπευτικών απεικονίσεων. Χρησιμοποιώντας τον δεύτερο νόμο του Νεύτωνα για να υπολογίσουμε μια τροχιά, χρειάζεται κανείς μόνο τις αρχικές θέσεις των ατόμων, μια αρχική κατανομή των ταχυτήτων και την επιτάχυνση, η οποία καθορίζεται από την κλίση της συνάρτησης της δυναμικής ενέργειας. Οι εξισώσεις κίνησης είναι ντετερμινιστικές: δηλαδή οι θέσεις και οι ταχύτητες στο χρόνο μηδέν καθορίζουν τις θέσεις και τις ταχύτητες σε όλες τις άλλες χρονικές στιγμές, t . Σε ορισμένα συστήματα, οι αρχικές θέσεις μπορούν να ληφθούν από πειραματικά καθορισμένες δομές. Σε μια προσομοίωση μοριακής δυναμικής, η χρονική εξάρτηση του μοριακού συστήματος επιτυγχάνεται με την επίλυση των εξισώσεων κίνησης του Newton. Το αποτέλεσμα της προσομοίωσης είναι μια χρονοσειρά απεικονίσεων ή αλλιώς τροχιά του συστήματος, δηλαδή το σύνολο των τροχιών. Οι περισσότερες προσομοιώσεις μοριακής δυναμικής εκτελούνται υπό συνθήκες σταθερού αριθμού ατόμων, όγκου και ενέργειας (N, V, E) ή σταθερού αριθμού ατόμων, θερμοκρασίας και πίεσης (N, T, P) για την καλύτερη προσομοίωση των πειραματικών συνθηκών.^[1]

1.2 Οι στόχοι της μοριακής δυναμικής

Διεξάγουμε προσομοιώσεις σε ηλεκτρονικούς υπολογιστές με την ελπίδα να κατανοήσουμε τις ιδιότητες συγκροτημάτων μορίων όσον αφορά τη δομή τους και τις μικροσκοπικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ τους. Αυτό χρησιμεύει ως συμπλήρωμα σε συμβατικά πειράματα, επιτρέποντάς μας να μάθουμε κάτι νέο, κάτι που δεν μπορεί να βρεθεί με άλλους τρόπους. Οι δύο κύριες «οικογένειες» προσομοίωσης είναι η μοριακή δυναμική (MD) και το Monte Carlo (MC).

Επιπλέον, υπάρχει μια ολόκληρη σειρά υβριδικών τεχνικών που συνδυάζουν χαρακτηριστικά και από τα δύο.

Οι υπολογιστικές προσομοιώσεις λειτουργούν ως γέφυρα μεταξύ μικροσκοπικής κλίμακας μήκους και χρόνου με τον μακροσκοπικό κόσμο του εργαστηρίου, δηλαδή υποτίθεται μια συναρτησιακή μορφή για τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ των μορίων και λαμβάνονται «ακριβείς» προβλέψεις για τις ιδιότητες (*bulk properties*). Οι προβλέψεις είναι «ακριβείς» υπό την έννοια ότι μπορούν να γίνουν όσο ακριβέστερες επιθυμούμε, υπό την επιφύλαξη των περιορισμών που επιβάλλει ο προϋπολογισμός του υπολογιστή μας. Ταυτόχρονα, μπορεί να αποκαλυφθεί η κρυμμένη λεπτομέρεια πίσω από τις «μαζικές μετρήσεις» (*bulk measurements*). Ένα παράδειγμα είναι η σχέση μεταξύ του συντελεστή διάχυσης και της συνάρτηση αυτοσυσχέτισης της ταχύτητας (ο πρώτος είναι εύκολο να μετρηθεί πειραματικά, η τελευταία πολύ πιο δύσκολο). Οι προσομοιώσεις λειτουργούν ως γέφυρα με μια άλλη έννοια: ανάμεσα στη θεωρία και το πείραμα. Μπορούμε να δοκιμάσουμε μια θεωρία κάνοντας μια προσομοίωση, δημιουργώντας ένα μοντέλο και να συγκρίνουμε τα αποτελέσματά του με πειραματικά αποτελέσματα. Μπορούμε επίσης να πραγματοποιήσουμε προσομοιώσεις στον υπολογιστή που είναι δύσκολες ή αδύνατες στο εργαστήριο (για παράδειγμα, σε ακραίες θερμοκρασίες ή πίεση). ^[13]

1.3 Μοριακές Αλληλεπιδράσεις

Οι προσομοιώσεις μοριακής δυναμικής αποτελούνται από αριθμητικές, βήμα προς βήμα λύσεις μίας κλασσικής εξίσωσης κίνησης, η οποία για ένα απλό ατομιστικό σύστημα μπορεί να γραφεί ως εξής:

$$m_i \ddot{\mathbf{r}}_i = \mathbf{f}_i \quad \mathbf{f}_i = -\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_i} U \quad (1.1)$$

Για αυτό το λόγο, πρέπει να είμαστε σε θέση να υπολογίσουμε τις δυνάμεις \mathbf{f}_i οι οποίες ασκούνται στα άτομα, και αυτές συνήθως εξάγονται από τη δυναμική ενέργεια $U(\mathbf{r}^N)$, όπου το $\mathbf{r}^N = (\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$ αντιπροσωπεύει το σύνολο των $3N$ ατομικών συντεταγμένων. Συνήθως, επικεντρωνόμαστε σε αυτή τη συνάρτηση $U(\mathbf{r}^N)$, χωρίς να προχωράμε σε περαιτέρω ατομιστική περιγραφή για λόγους διευκόλυνσης. ^[13]

1.3.1 Μη δεσμικές αλληλεπιδράσεις

Το κομμάτι της δυναμικής ενέργειας $U_{\text{non-bonded}}$, που αντιπροσωπεύει τις μη δεσμικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των ατόμων, είναι παραδοσιακά χωρισμένο σε όρους αλληλεπιδράσεων ενός σώματος, δύο, τριών κτλ:

$$U_{\text{non-bonded}}(\mathbf{r}^N) = \sum_i u(\mathbf{r}_i) + \sum_i \sum_{j>i} u(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) + \dots \quad (1.2)$$

Ο όρος $u(\mathbf{r}_i)$ αντιπροσωπεύει ένα εξωτερικά εφαρμοσμένο πεδίο δυνάμεων ή τα αποτελέσματα των τοιχωμάτων ενός δοχείου: συνήθως αποσύρεται για πλήρως περιοδικές προσομοιώσεις συστημάτων. Επίσης, είναι σύνηθες να επικεντρωνόμαστε στο δυναμικό αλληλεπίδρασης ζευγών $u(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) = u(\mathbf{r}_{ij})$ και να αγνοούνται οι μη δεσμικές αλληλεπιδράσεις τριών (ή περισσότερων) σωμάτων.

Σε μερικές προσομοιώσεις σύνθετων υγρών, αρκεί να χρησιμοποιηθούν τα απλούστερα μοντέλα που αντιπροσωπεύουν πιστά τη βασική φυσική. Το δυναμικό Lennard-Jones είναι η πιο συχνά χρησιμοποιούμενη μορφή:

$$u^{\text{LJ}}(r) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (1.3)$$

με δύο παραμέτρους: σ , τη διάμετρο κρούσεως, και ε , το βάθος του «πηγαδιού». Αυτό το δυναμικό χρησιμοποιήθηκε, για παράδειγμα, στις πρώτες μελέτες των ιδιοτήτων του υγρού αργού. Αν υπάρχουν ηλεκτροστατικά φορτία, προσθέτουμε τα κατάλληλα δυναμικά Coulomb:

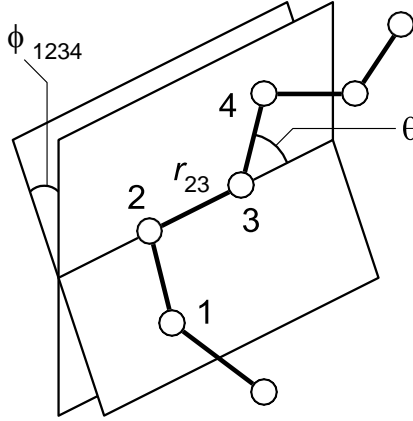
$$u^{\text{Coulomb}}(r) = \frac{Q_1 Q_2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (1.4)$$

Όπου, Q_1, Q_2 είναι τα φορτία και ϵ_0 είναι η διηλεκτρική σταθερά του κενού. ^[13]

1.3.2 Δεσμικά Δυναμικά

Για μοριακά συστήματα, απλά κατασκευάζονται μόρια μέσω δυναμικών θέσης (*site-site potentials*) της μορφής της εξίσωσης (1.3), ή παρόμοιας. Απαραίτητο για την εκτίμηση του δεσμικού δυναμικού είναι να ληφθούν υπόψη οι ενδομοριακές αλληλεπιδράσεις σύνδεσης.

Το απλούστερο μοριακό μοντέλο θα περιλαμβάνει όρους του παρακάτω τύπου:



Σχήμα 1.1: Γεωμετρία μιας απλής μοριακής αλυσίδας, με r_{23} τη διατομική απόσταση μεταξύ των ατόμων 2-3, θ_{234} η γωνία κάμψης που σχηματίζουν τα άτομα 2,3 και 4 και η ϕ_{1234} η γωνία συστρώφης που σχηματίζουν τα άτομα 1, 2, 3 και 4. ^[5]

$$u_{\text{intramolecular}} = \frac{1}{2} \sum_{\text{bonds}} k_{ij}^r (r_{ij} - r_{\text{eq}})^2 \quad (1.5a)$$

$$+ \frac{1}{2} \sum_{\text{bend angles}} k_{ijk}^{\theta} (\theta_{ijk} - \theta_{\text{eq}})^2 \quad (1.5b)$$

$$+ \frac{1}{2} \sum_{\text{torsion angles}} \sum_m k_{ijkl}^{\phi, m} (1 + \cos(m\phi_{ijkl} - \gamma_m)) \quad (1.5c)$$

Η γεωμετρία απεικονίζεται στο **Σχήμα 1.1**. Οι δεσμοί τυπικά θα περιλαμβάνουν την απόσταση $r_{ij} = |r_i - r_j|$ μεταξύ γειτονικών ζευγών ατόμων και υποθέτουμε στην εξίσωση (1.5a), μια αρμονική μορφή με συγκεκριμένη απόσταση ισορροπίας, αν και αυτό δεν είναι η μόνη δυνατότητα. Οι "γωνίες κάμψης" (*bending angles*) θ_{ijk} ορίζονται μεταξύ διαδοχικών δεσμικών διανυσμάτων, όπως τα $r_i - r_j$ και $r_j - r_k$, και για αυτό συμπεριλαμβάνονται συντεταγμένες τριών ατόμων. Οι γωνίες συστρώφης (*torsion angles*) ϕ_{ijkl} ορίζονται με βάση τρεις δεσμικούς δεσμούς, για αυτό συμπεριλαμβάνονται συντεταγμένες τεσσάρων ατόμων.

Μία προσομοίωση βασισμένη σε πεδίο δυνάμεων πρέπει να καθορίσει την ακριβή μορφή της εξίσωσης (1.5), και τις διάφορες δυναμικές παραμέτρους k και άλλες σταθερές. Στην πραγματικότητα, η εξίσωση (1.5) αποτελεί σημαντική υπεραπλούστευση. Τα πεδία δυνάμεων μοριακής μηχανικής, που στοχεύουν στην ακριβή πρόβλεψη δομών και ιδιοτήτων, συχνά

περιλαμβάνουν πολλούς διασταυρούμενους όρους (*cross-terms*) (π.χ. stretch bend): Τα MM3 και MM4 αποτελούν παραδείγματα.

Ορισμένα πεδία δυνάμεων, όπως τα AMBER, CHARMM και OPLS, είναι προσανατολισμένα περισσότερο σε μεγαλύτερα μόρια (πρωτεΐνες, πολυμερή) σε συμπυκνωμένες φάσεις και η λειτουργική μορφή τους είναι απλούστερη, πλησιέστερη προς εκείνη της εξίσωσης (1.5). Οι παράμετροί τους καθορίζονται συνήθως με υπολογισμούς κβαντικής χημείας, σε συνδυασμό με θερμοφυσικά δεδομένα και δεδομένα συνύπαρξης φάσεων (*phase coexistence data*).^[13]

1.3.3 Πεδία Δυνάμεων

Τα πεδία δυνάμεων της τρέχουσας γενιάς (*potential energy functions*) παρέχουν εύλογα καλό συμβιβασμό μεταξύ ακρίβειας και υπολογιστικής απόδοσης. Βρίσκονται συχνά εμπειρικά και βαθμονομούνται με πειραματικά αποτελέσματα (π.χ., κρυσταλλογραφία ακτίνων X) και κβαντομηχανικούς υπολογισμούς μοντέλων μικρών ενώσεων. Η ανάπτυξη συνόλων παραμέτρων που ορίζουν αυτά τα πεδία δυνάμεων μπορεί να απαιτεί εκτεταμένη βελτιστοποίηση και είναι ένας τομέας συνεχούς έρευνας. Ένας από τους σημαντικότερους περιορισμούς που επιβάλλονται σε ένα πεδίο δυνάμεων είναι ότι δεν επιτρέπονται δραστικές αλλαγές στην ηλεκτρονιακή δομή, δηλαδή, δεν μπορούν να μοντελοποιηθούν γεγονότα όπως η δημιουργία ή η διάσπαση δεσμού, όπως προαναφέρθηκε. Το πιο χρονοβόρο μέρος της προσομοίωσης μοριακής δυναμικής είναι ο υπολογισμός των μη δεσμικών όρων στην ενεργειακή συνάρτηση, όπως π.χ. οι ηλεκτροστατικές δυνάμεις και οι δυνάμεις van der Waals, καθώς πρέπει να αξιολογούνται οι μη δεσμικοί ενεργειακοί όροι (*non-bonded energy terms*) μεταξύ κάθε ζεύγους ατόμων. Για να επιταχυνθεί ο υπολογισμός, αγνοούνται οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ δύο ατόμων που χωρίζονται από μια απόσταση μεγαλύτερη από μια προκαθορισμένη απόσταση, την απόσταση αποκοπής.^{[1][13]}

Στην παρούσα έρευνα για την πραγματοποίηση των προσομοιώσεων χρησιμοποιείται το γενικό πεδίο δυνάμεων DREIDING, το οποίο χρησιμοποιήθηκε και σε προηγούμενη εργασία^[14] για την κατασκευή των σταυροδεσμευμένων εποξειδικών απεικονίσεων. Συγκεκριμένα, χρησιμοποιείται DREIDING/X6. Οι διαφορές του DREIDING με το DREIDING/X6 παρουσιάζονται στην επόμενη παράγραφο και βασίζονται στη δημοσίευση των Mayo κ.ά, του 1990.^[15]

1.3.4 DREIDING: Γενικό πεδίο δυνάμεων για μοριακές προσομοιώσεις / Εκθετική μορφή: DREIDING/X6

Οι ατομικές αλληλεπιδράσεις περιγράφονται χρησιμοποιώντας το πεδίο δύναμης DREIDING ^[41]. Το DREIDING περιγράφει τη συνολική δυναμική ενέργεια ενός ατομιστικού συστήματος ως προς: i) τις δεσμικές αλληλεπιδράσεις δεσμού συμπεριλαμβανομένων της έκτασης του δεσμού, της κάμψης της γωνίας, των στρέψεων που αφορούν διέδρες γωνίες και των στρεβλώσεων και ii) τις μη δεσμικές αλληλεπιδράσεις συμπεριλαμβανομένων των ηλεκτροστατικών που προέρχονται από μερικά ατομικά φορτία και των αλληλεπιδράσεων van der Waals. ^[15]

Η διαφορά του DREIDING από το DREIDING/X6 αφορά τον υπολογισμό των μη δεσμικών αλληλεπιδράσεων. Οι δύο συνήθεις εκφράσεις για τον χαρακτηρισμό των μη δεσμικών αλληλεπιδράσεων van der Waals είναι το δυναμικό Lennard – Jones τύπου 12-6:

$$U_{vdw}^{LJ} = AR^{-12} - BR^{-6} \quad (1.6)$$

και η εκθετική - 6 μορφή (*exponential-6*), η οποία συμβολίζεται X6:

$$U_{vdw}^{X6} = Ae^{-CR} - BR^{-6} \quad (1.7)$$

Η μορφή LJ είναι απλούστερη (δύο παράμετροι παρά τρεις) και ταχύτερη ως προς τον υπολογισμό της (εξαλείφοντας μια τετραγωνική ρίζα και έναν εκθετικό όρο). Ωστόσο, εμπειρικά φαίνεται ότι η μορφή X6 δίνει μια κάπως καλύτερη περιγραφή των αλληλεπιδράσεων μικρής εμβέλειας. Έτσι, το DREIDING επιτρέπει σε αυτές τις μορφές να αλληλομετατρέπονται. Θεωρούμε το LJ ως προεπιλογή και χρησιμοποιούμε το DREIDING/X6 για να δηλώσουμε περιπτώσεις όπου χρησιμοποιείται η εξίσωση *exponential-6*. ^[15] Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιείται αυτή η μορφή του DREIDING.

Οι μη δεσμευτικές αλληλεπιδράσεις δεν υπολογίζονται μεταξύ ατόμων δεσμευμένων μεταξύ τους (αλληλεπιδράσεις 1, 2) ή ατόμων που εμπλέκονται σε αλληλεπιδράσεις γωνίας (αλληλεπιδράσεις 1,3), δεδομένου ότι υποτίθεται ότι αυτές οι αλληλεπιδράσεις συμπεριλαμβάνονται στους όρους της ενέργειας κάμψης (*bond angle energy*). Τα προγράμμάτα

που χρησιμοποιούνται επιτρέπουν να συμπεριληφθούν, να εξαιρεθούν, ή να κλιμακωθούν οι μη δεσμικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των γειτόνων 1,4. Ωστόσο, στο DREIDING, η προεπιλογή είναι να συμπεριλάβει την πλήρη τιμή για όλους τους 1,4 όρους.

Σύμφωνα με τη φιλοσοφία του DREIDING, ορίζουμε τις παραμέτρους van der Waals μόνο για ομοπυρηνικές περιπτώσεις και χρησιμοποιούμε τους κανόνες συνδυασμού (*combination rules*) για να αποκτήσουμε τις παραμέτρους για άλλα άτομα. Οι τυπικοί κανόνες συνδυασμού θεωρούν τα εξής:

(α) ένα γεωμετρικό μέσο για τις παραμέτρους A και B

$$A_{ij} = [A_{ii}A_{jj}]^{\frac{1}{2}} \quad (1.8a)$$

$$B_{ij} = [B_{ii}B_{jj}]^{\frac{1}{2}} \quad (1.8b)$$

(β) και ένα αριθμητικό μέσο για την παράμετρο C (X6)

$$C_{ij} = \frac{1}{2}C_{ii} + \frac{1}{2}C_{jj} \quad (1.8c)$$

Στην παρούσα εργασία, εφόσον έχει επιλεγθεί η μορφή X6, επιλέγεται και ο αριθμητικός μέσος για τον υπολογισμό των παραμέτρων. ^[15]

1.4 Ο αλγόριθμος MD

Θεωρείται ένα σύστημα το οποίο αποτελείται από άτομα με τροχιές $\mathbf{r}^N = (r_1, r_2, \dots, r_N)$ και δυναμική ενέργεια $U(\mathbf{r}^N)$, εισάγουμε τις ατομικές ορμές (*momenta*) $\mathbf{p}^N = (p_1, p_2, \dots, p_N)$, με βάση αυτούς τους όρους η κινητική ενέργεια μπορεί να γραφτεί ως εξής $K(\mathbf{p}^N) = \sum_{i=1}^N |p_i|^2 / 2m_i$. Τότε η ενέργεια, ή η χαμιλτονιανή, μπορεί να γραφτεί ως το άθροισμα των κινητικών και δυναμικών όρων $H = K + U$. Οι κλασσικές εξισώσεις κίνησης μπορούν να γραφτούν ως εξής:

$$\dot{\mathbf{r}}_i = \frac{\mathbf{p}_i}{m_i} \quad \text{και} \quad \dot{\mathbf{p}}_i = \mathbf{f}_i \quad (1.9)$$

Αυτό είναι ένα σύστημα συζευγμένων συνήθων διαφορικών εξισώσεων. Υπάρχουν πολλές μέθοδοι για την εκτέλεση αριθμητικής ολοκλήρωσης βήμα προς βήμα. Χαρακτηριστικά αυτών των εξισώσεων αποτελούν τα εξής: (α) είναι «άκαμπτα» (*stiff*), δηλαδή μπορεί να συνυπάρχουν βραχείες και μακρές κλίμακες χρόνου στην κίνηση και ο αλγόριθμος πρέπει να μπορεί να αντιμετωπίσει και τα δύο. (β) ο υπολογισμός των δυνάμεων είναι δαπανηρός (τυπικά περιλαμβάνει ένα άθροισμα πάνω σε όλα τα ζεύγη των ατόμων) και πρέπει να εκτελείται όσο πιο συχνά γίνεται. Επίσης, πρέπει να έχουμε κατά νου ότι η εξέλιξη των συντεταγμένων πρέπει να πληροί δύο απαιτήσεις: (i) ακριβή υπολογισμό των δυναμικών ιδιοτήτων, ιδιαίτερα σε χρονικές περιόδους, τουλάχιστον τόσο μεγάλες όσο οι τυπικοί χρόνοι συσχέτισης των ιδιοτήτων που μας ενδιαφέρουν (θα το ορίσουμε αργότερα), (ii) με ακρίβεια να παραμένει στην υπερεπιφάνεια σταθερής ενέργειας (*constant-energy hypersurface*), για πολύ περισσότερο από τους χρόνους συσχέτισης, έτσι ώστε να δειγματοληπτούμε από το σωστό στατιστικό σύνολο. ^[13]

Για να διασφαλίσουμε την ταχεία δειγματοληψία του χώρου φάσης, θέλουμε να κάνουμε το χρονικό βήμα αριθμητικής ολοκλήρωσης όσο το δυνατόν μεγαλύτερο σύμφωνα με αυτές τις απαιτήσεις. Για τους λόγους αυτούς, οι αλγόριθμοι προσομοίωσης τείνουν να είναι χαμηλής τάξης (δηλ. δεν περιλαμβάνουν την αποθήκευση υψηλής τάξης παραγώγων θέσεων, ταχυτήτων κλπ.). Αυτό επιτρέπει να αυξηθεί το χρονικό βήμα όσο το δυνατόν περισσότερο, χωρίς να διακινδυνεύεται η διατήρηση της ενέργειας (*energy conservation*). Δεν είναι ρεαλιστικό να περιμένουμε από μία αριθμητική μέθοδο να μπορεί να ακολουθήσει με ακρίβεια την πραγματική τροχιά για πολύ μεγάλες χρονικές περιόδους. Οι «εργοδικές» ιδιότητες και οι ιδιότητες «ανάμειξης» των κλασσικών τροχιών, δηλαδή το γεγονός ότι οι κοντινές τροχιές αποκλίνουν εκθετικά ταχέως, καθιστούν αυτό αδύνατο να επιτευχθεί. ^[13]

1.5 Πλεονεκτήματα Μοριακής Δυναμικής έναντι συμβατικών μεθόδων για τη μελέτη των εποξειδικών ρητινών και των φαινομένων γήρανσης.

Γενικά τα οφέλη της υπολογιστικής μηχανικής, κυρίως για τη βιομηχανία, μπορούν να συνοψιστούν σε τρία βασικά σημεία. Πρώτον, ενθαρρύνει μία εναλλακτική μέθοδο, η οποία παρουσιάζει περιορισμένη εξάρτηση από τη δαπανηρή μεθοδολογία της δοκιμής και σφάλματος. Δεύτερον, αυξάνει την πιθανότητα ότι τα νέα υλικά που σχεδιάζονται να έχουν τις επιθυμητές

ιδιότητες όταν κλιμακώνονται από το εργαστηριακό επίπεδο, έτσι ώστε να μειώνεται ο χρόνος που απαιτείται για την εισαγωγή των νέων τεχνολογιών. Τρίτον, η προσέγγιση των «υπολογιστικών υλικών» μειώνει την πιθανότητα ανάπτυξης σχεδίων με λιγότερες δυνατότητες ως προς τις επιθυμητές και αυξάνει την πιθανότητα ανάπτυξης καταλληλότερων σχεδίων. ^[1]

Όσο αφορά τα πολυμερή υλικά, που παίζουν εξέχοντα ρόλο στη βιομηχανία, οι μοριακές προσομοιώσεις μπορούν να καταστούν πολύ ελπιδοφόρες, όσο αφορά την κατανόηση αυτών των πολύπλοκων συστημάτων, των ιδιοτήτων και φαινομένων που σχετίζονται με αυτά, καθώς και το σχεδιασμό νέων υλικών. Οι εκτεταμένες εφαρμογές των εποξειδικών ρητινών καθιστούν αναγκαία την καθιέρωση μιας βαθύτατης κατανόησης της δομής και της συμπεριφοράς του υλικού υπό διάφορες συνθήκες. Δεδομένου ότι οι ιδιότητες και η συμπεριφορά των υλικών υπαγορεύονται από την αρχιτεκτονική της μοριακής δομής τους, μπορεί να επιτευχθεί διεξοδική κατανόηση από την ανάλυση της δομής σε νανο-κλίμακα. Οι ατομικές προσομοιώσεις, λόγω της ικανότητάς τους να μοντελοποιούν τη μοριακή δομή των πολυμερών, προσελκύουν όλο και περισσότερη προσοχή μεταξύ των ερευνητών. ^[16]

Ως γνωστόν, οι μηχανικές και φυσικές ιδιότητες των θερμοσκληρυνόμενων πολυμερών εξαρτώνται από τη χημεία, τη σύνθεση και τις συνθήκες σκλήρυνσης. Λαμβάνοντας υπόψη τους διάφορους συνδυασμούς ρητίνης και σκληρυντή, καθώς και πρόσθετα για τον έλεγχο των χαρακτηριστικών επεξεργασίας (*processing characteristics*) (π.χ. ιξώδες) και των προκύπτουσων ιδιοτήτων, ο αριθμός των πιθανών συνθέσεων είναι τεράστιος. Η βελτιστοποίηση των θερμοσκληρυνόμενων συνθέσεων παραμένει, σε μεγάλο βαθμό, εμπειρική και βασίζεται σε δοκιμές και σφάλματα που οδηγούν σε μακρούς και δαπανηρούς κύκλους. Σε αυτό το πλαίσιο, υπολογιστικά εργαλεία βασισμένα στη φυσική που είναι ικανά να προβλέψουν τις ιδιότητες των νέων σκευασμάτων θα ήταν εξαιρετικά επιθυμητά. Οι πρόοδοι στις τεχνικές ατομικής προσομοίωσης και η συνεχιζόμενη αύξηση της ισχύος των υπολογιστών ανοίγουν την πιθανότητα μιας περιγραφής μοριακού επιπέδου αυτών των υλικών. Επιπλέον, αυτές οι τεχνικές έχουν τη δυνατότητα να προβλέψουν την απόδοση νέων σχημάτων και να παράσχουν καθοδήγηση στις προσπάθειες σχεδιασμού και βελτιστοποίησης. ^[11]

Επίσης, οι προσομοιώσεις είναι απαραίτητα εργαλεία για την πλήρη κατανόηση σύνθετων φαινομένων, όπως είναι η υγροθερμική γήρανση. Όπως αναφέρεται παραπάνω, πολλοί ερευνητές

προσπάθησαν πειραματικά να μελετήσουν την επίδραση του νερού σε ρητίνες και παρατήρησαν σαφέστατη μεταβολή των ιδιοτήτων των προς εξέταση ρητινών. Παρατηρούμε λοιπόν, ότι οι μεταβολές των ιδιοτήτων των πολυμερικών συστημάτων έχουν μελετηθεί «μακροσκοπικά» εκτενώς ως συναρτήσει της περιεκτικότητας σε νερό, με πολλές πειραματικές μεθόδους, και έχουν διατυπωθεί αρκετές υποθέσεις σχετικά με το ρόλο του νερού στα πολυμερή. Ωστόσο, η κατανόηση «μικροσκοπικά» της επίδρασης του νερού στη δομή και στις ιδιότητες του πολυμερούς είναι πολύ σημαντική, έτσι ώστε να είναι δυνατή η τροποποίηση της δομής των πολυμερών για να προσαρμόσουν τις ιδιότητές τους. Για αυτό το λόγο προχωρεί κανείς στη διεξαγωγή προσομοιώσεων. Εάν αυτές οι προσομοιώσεις μπορούν να αναπαραγάγουν αυτές τις πειραματικές μακροσκοπικές επιδράσεις, μπορούν και να τις συσχετίσουν άμεσα με λεπτομερείς μικροσκοπικές πληροφορίες που παράγονται από τις ίδιες τις προσομοιώσεις (ιδιαίτερα προσομοιώσεις μοριακής δυναμικής). Αυτό είναι κάτι πολύ επιθυμητό, αφού μια τέτοια συσχέτιση μεταξύ των δύο κλιμάκων μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να αναπτυχθούν ακριβέστερες θεωρίες προς την κατεύθυνση της ανάπτυξης καλύτερων εποξειδικών προϊόντων με βελτιωμένες ιδιότητες φραγμού (*barrier property*) και χαρακτηριστικά διόγκωσης.^[6] Σύμφωνα μάλιστα με τους Lik-ho Tao και Denvid Lau^[9], μια προσεκτική εξέταση των μοριακών κινήσεων μπορεί ακόμα να δώσει πληροφορίες σε ατομικό επίπεδο σχετικά με το μηχανισμό διεπιφανειακής αστοχίας (*interfacial failure mechanism*), ένα ιδιαίτερα σημαντικό χαρακτηριστικό των εποξειδικών ρητικών, καθώς ένας από τους κύριους τομείς εφαρμογής τους είναι αυτός των επικαλυπτικών.

Στην παρούσα διπλωματική εργασία, αναπτύσσεται μια διαδικασία που βασίζεται σε προσομοιώσεις μοριακής δυναμικής (MD) για την πρόβλεψη των μηχανικών ιδιοτήτων και της θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης σε θερμοσκληρυνόμενο πολυμερικό σύστημα. Η διαδικασία εφαρμόζεται στην εποξειδική ρητίνη EPON-862 με σκληρυντή DETDA. Αυτή η επιλογή επιτρέπει τη σύγκριση των αποτελεσμάτων μας με διαθέσιμα πειραματικά δεδομένα και αποτελέσματα προηγούμενης προσομοίωσης.

1.6 Σημασία μοριακής μηχανικής στον τομέα της αεροναυπηγικής και αεροδιαστημικής

Με την ανακάλυψη των φουλερενίων το 1985 και των νανοσωλήνων άνθρακα το 1991, ο ερευνητικός κόσμος έστρεψε την προσοχή του στη δημιουργία νέων υλικών. Τα νανοδομημένα υλικά που βασίζονται σε νανοσωλήνες άνθρακα και συναφείς δομές άνθρακα αποτελούν ακόμα

και σήμερα ενδιαφέροντα τομέα απασχόλησης για τη NASA και μεγάλο μέρος της κοινότητας των υλικών. Αν και κατά τη στιγμή των ανακαλύψεών τους, άλλα υλικά με καλά καθορισμένη νανοσκοπική δομή ήταν γνωστά, οι ερευνητές ενθουσιάστηκαν διαπιστώνοντας ότι αυτές οι νέες μορφές άνθρακα θα μπορούσαν να θεωρηθούν ως μεμονωμένα μόρια ή ως πιθανά δομικά υλικά. Αυτή η συνειδητοποίηση με τη σειρά της ενεργοποίησε μια εντελώς νέα κουλτούρα στη νανοτεχνολογική έρευνα, συνοδευόμενη από παγκόσμιες προσπάθειες σύνθεσης νανοϋλικών, τα οποία να μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τη δημιουργία πολυλειτουργικών σύνθετων υλικών. Γενικότερα, η νανοτεχνολογία παρουσιάζει το όραμα, της εργασίας σε μοριακό επίπεδο, ατόμου με άτομο, για τη δημιουργία μεγάλων δομών με ριζικά νέα μοριακή οργάνωση. Σε ό, τι αφορά τους στόχους της NASA, οι στόχοι περιλαμβάνουν την πρόοδο των υπερσύγχρονων, άκρως ανθεκτικών υλικών για πολύ μεγάλες διαστημικές δομές (τηλεσκόπια, κεραίες, ηλιακά πανιά), ηλεκτρονικά διαστημικά σκάφη για μεγαλύτερη αυτονομία και λήψη αποφάσεων επί του σκάφους, μικροσυστήματα που βασίζονται σε βιολογικές αρχές, αξιοποίηση επί τόπου πόρων για τη δημιουργία σύνθετων δομών στο διάστημα και βιολογικά εμπνευσμένες αρχιτεκτονικές για αποστολές μεγάλης διάρκειας.^[1] Η μοριακή μηχανική (*molecular engineering*) επομένως, θα παίζει καθοριστικό ρόλο στην υλοποίηση των παραπάνω στόχων.

Σε αυτό το σημείο, αξίζει να αναφέρουμε ότι η NASA έχει αναπτύξει το ερευνητικό κέντρο Langley (LaRC), το οποίο απασχολείται με τη μελέτη υπολογιστικών υλικών, με συγκεκριμένο στόχο την αξιοποίηση των τεράστιων φυσικών και μηχανικών ιδιοτήτων των νέων νανοϋλικών, μέσω της κατανόησης των υλικών σε ατομικό, μοριακό και υπερομοριακό επίπεδο. Το πρόγραμμα Υπολογιστικών Υλικών στο LaRC προτείνει τη χρήση μεθόδων ανάλυσης σε πολλαπλές κλίμακες και κρίσιμων πειραμάτων, για την καθιέρωση αυτής της τεχνολογίας για την κλιμάκωση των νανοδομημένων υλικών σε τεχνικό επίπεδο, για την ανάπτυξη πολυλειτουργικών υλικών για προηγμένα αεροσκάφη και διαστημικά οχήματα.^[1]

Όσο αφορά συγκεκριμένα τα εποξειδικά, αυτά αποτελούν μια κατηγορία πολυμερικών υλικών που είναι τεχνικά συναφή με τη σύγχρονη κοινωνία. Τα εποξειδικά σύνθετα υλικά χρησιμοποιούνται ευρέως σε δομικές εφαρμογές, όπως υλικά για αεροσκάφη στην αεροναυπηγική βιομηχανία. Αξιοσημείωτο είναι ότι τα σύνθετα υλικά με πολυμερική μήτρα ενισχυμένα με ίνες έχουν αποκτήσει ολοένα και μεγαλύτερη σημασία στις εφαρμογές των αεροσκαφών λόγω των πλεονεκτημάτων τους όσον αφορά το μειωμένο βάρος και την εξοικονόμηση ενέργειας.^[11] Για

παράδειγμα, περίπου το 60% της εξωτερικής επιφάνειας, ή το 19% του συνολικού βάρους, του αεροσκάφους F/A-18E/F (*Boeing F/A-18E/F Super Hornet*) αποτελείται από ένα σύνθετο υλικό από εποξειδική μήτρα με ενίσχυση από ίνες άνθρακα. ^[10] Επίσης, η εταιρεία Boeing αύξησε τη χρήση σύνθετων υλικών σε νέα αεροσκάφη μέχρι 50% του δομικού βάρους τους.

Τα θερμοσκληρυνόμενα πολυμερή είναι οι προτιμητέες μήτρες για τέτοια σύνθετα υλικά λόγω της υψηλής ακαμψίας τους (*high stiffness*), της αντοχής τους (*strength*), της αντοχής ερπυσμού τους (*creep resistance*) και της θερμικής αντοχής τους (*thermal resistance*) σε σύγκριση με τα θερμοπλαστικά πολυμερή. Αυτές οι επιθυμητές ιδιότητες προέρχονται από τις τρισδιάστατες (3D) σταυροδεσμευμένες δομές αυτών των πολυμερών. Πολλά θερμοσκληρυνόμενα πολυμερή σχηματίζονται με ανάμιξη μιας ρητίνης (εποξυ, βινυλεστέρα ή πολυεστέρα) και ενός σκληρυντή. Μια μη αναστρέψιμη χημική αντίδραση σκληραίνει τα δύο συστατικά σε ένα στερεό πολυμερές σε ένα 3D δίκτυο ομοιοπολικών δεσμών. ^[11]

Όπως αναφέρθηκε σε προηγούμενη παράγραφο, η κατανόηση της αρχιτεκτονικής των δομών, των ιδιοτήτων τους και των φαινομένων γήρανσής τους μέσω ατομικών προσομοιώσεων θα μπορέσουν να απαντήσουν σε κρίσιμα ερωτήματα, έτσι ώστε να αναπτυχθούν οι παραπάνω τεχνολογικοί τομείς.

1.7 Ιστορικά δεδομένα σχετικά με τη μοριακή προσομοίωση ρητινών

Από την εισαγωγή της μοριακής δυναμικής (*Molecular Dynamics, MD*) από τους Alder και Wainwright στα τέλη της δεκαετίας του 50 και αργότερα από τον Rahman, ένας μεγάλος αριθμός ερευνητών έχει αφιερωθεί στην εφαρμογή και τη βελτίωση της μοριακής δυναμικής (MD). Σήμερα, με την ανάπτυξη της ισχύος των υπολογιστών, καθώς και νέων, πιο αποτελεσματικών αλγορίθμων, επιτρέπεται στους ερευνητές να εφαρμόζουν MD για μεγαλύτερες μοριακές δομές, επιτυγχάνοντας ακριβέστερες προσεγγίσεις. Η μελέτη των πολυμερικών δομών είναι ένας ιδιαίτερα ενδιαφέρων ερευνητικός χώρος, στον οποίο η MD έχει χρησιμοποιηθεί εκτενώς, για την επίτευξη αποτελεσμάτων που βοηθούν τους ερευνητές να εντοπίσουν και να κατανοήσουν τους λόγους, για συγκεκριμένες συμπεριφορές που παρατηρήθηκαν πειραματικά. Οι αναφορές της διαθέσιμης βιβλιογραφίας αποκαλύπτουν ένα αξιοσημείωτο δυναμικό της MD ως μιας αξιόπιστης και ελπιδοφόρας μεθόδου για να γίνει κατανοητή η δομή των πολυμερών και να προβλεφθούν οι θερμο-μηχανικές τους ιδιότητες, τόσο σε ξηρή όσο και σε υγρή κατάσταση. ^{[2][7][9][12][16][17]}

Οι αρχικές προσπάθειες μελέτης του σχηματισμού σταυροδεσμευμένων δικτύων με ατομική ανάλυση μέσω προσομοιώσεων υπολογιστών μπορούν να αναχθούν πίσω στη δεκαετία του 1980. Μια μάλλον διεξοδική ανασκόπηση τέτοιων έργων παρέχεται από τους Doherty κ.ά.^[18] Σε αυτές τις αρχικές μελέτες, όλες οι αντιδράσεις σταυροδέσμευσης θεωρήθηκαν ότι συμβαίνουν ταυτόχρονα, χωρίς να αφαιρεθεί κάποιο χρονικό διάστημα για να χαλαρώσει το σύστημα καθώς σχηματίζεται το δίκτυο. Έτσι, αναμένονταν μεγάλες εσωτερικές τάσεις στο δίκτυο (*large internal network strains*) στις προκύπτουσες απεικονίσεις. Από τότε που οι Doherty κ.ά.^[18] πραγματοποίησαν προσομοιώσεις επιτρέποντας μια προοδευτική αντίδραση σταυροδέσμευσης και πολυμερισμού χρησιμοποιώντας MD, αρκετοί ερευνητές ανέφεραν μελέτες δικτύων διασταυρωμένων πολυμερών που κατασκευάστηκαν χρησιμοποιώντας προσομοιώσεις μοριακής δυναμικής.^[11] Οι Yarovsky και Evans^[19] μελέτησαν τη διαδικασία σκλήρυνσης του εποξειδίου χρησιμοποιώντας μια προσέγγιση ατομικής προσομοίωσης. Ανέπτυξαν έναν αλγόριθμο που θα μπορούσε να παρακολουθεί την αλληλεπίδραση των ατόμων κατά τη διάρκεια της διαδικασίας σκλήρυνσης. Μελέτησαν τις ιδιότητες του εποξειδίου έναντι των μορίων διείσδυσης και την επίδραση του εποξειδικού δικτύου στο φαινόμενο της διάχυσης. Οι Wu και Xu^[20] πρότειναν μια διαδικασία σταυροδέσμευσης που τους επέτρεψε να δημιουργήσουν δεσμούς μεταξύ της εποξειδικής ρητίνης και του σκληρυντή χρησιμοποιώντας μοριακή δυναμική. Υπολόγισαν την δυσκαμψία (*stiffness matrix*) του πολυμερούς και τις μηχανικές ιδιότητες χρησιμοποιώντας τα πεδία δυνάμεων COMPASS και DREIDING. Τα αποτελέσματα από το πεδίο δυνάμεων COMPASS παρείχαν ακριβέστερη πρόβλεψη σε σύγκριση με αυτά που προέκυψαν από το πεδίο δυνάμεων DREIDING, υποδεικνύοντας τη σημαντική επίδραση του πεδίου δυνάμεων στην ακρίβεια των προβλέψεων της MD. Σε άλλη αναφορά, οι Wu και Xu^[21] υιοθέτησαν την ίδια προσέγγιση σταυροδέσμευσης για τη μελέτη της δομής του δικτύου και της θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης (T_g) του εποξειδίου. Δεδομένης της δυσκολίας λήψης της T_g , οι Wu και Xu χρησιμοποίησαν πειραματικά αποτελέσματα για να ξεκινήσουν τη προσομοίωση τους (NVT-MD). Οι Li και Strachan^[11] χρησιμοποίησαν μοριακή δυναμική (MD) με μια διαδικασία για να αναπαραστήσουν τις χημικές αντιδράσεις, ώστε να προβλέψουν την ατομική δομή και τις ιδιότητες του θερμοσκληρυνόμενου εποξειδικού πολυμερούς EPON-862 με τον παράγοντα σκλήρυνσης DETDA, το οποίο αποτελεί και το σύστημα μελέτης της παρούσας εργασίας. Χρησιμοποίησαν το πεδίο δυνάμεων DREIDING και πρότειναν μια υπολογιστικά αποτελεσματική μέθοδο για την περιγραφή της εξέλιξης του ηλεκτρικού φορτίου πάνω στα άτομα,

βάσει της παρατήρησης ότι τα ατομικά φορτία εξελίσσονται σημαντικά μόνο κατά τη διάρκεια χημικών αντιδράσεων και με επαναλαμβανόμενο τρόπο. Οι Monk κ.ά. ^[22] εξέτασαν την ευαισθησία της σταυροδέσμευσης των φαινολικών ρητινών και διερεύνησαν την επίδραση διαφόρων παραμέτρων όπως ο χρόνος προσομοίωσης, ο αρχικός όγκος, ο μηχανισμός της σταυροδέσμευσης, η θερμοκρασία εξισορρόπησης και ο τύπος του στατιστικού συνόλου. Η ατομική προσομοίωση της διαδικασίας της σταυροδέσμευσης και οι ιδιότητες των τελικών προϊόντων έχουν επίσης εξεταστεί και από άλλους ερευνητές.

Οι Li και Strachan ^[11], επιπρόσθετα, αναφέρουν μία πληθώρα προηγούμενων προσπαθειών πάνω στην πρόβλεψη της συμπεριφοράς και των ιδιοτήτων συστημάτων εποξειδικών ρητινών με μονομερές EPON-862, που αποτελεί και το μονομερές του προς εξέταση συστήματος αυτής της εργασίας. Οι Fan και Yuen ^[23] διεξήγαγαν προσομοιώσεις MD για να προβλέψουν τη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης (T_g), τους συντελεστές γραμμικής θερμικής διαστολής (CTE) και το μέτρο Young σε ένα πλήρως σκληρυμένο εποξειδικό δίκτυο που αποτελούνταν από εποξειδική ρητίνη EPON-862 και σκληρυντή TETA (τριαιθυλενοτετραμίνη). Για τις προσομοιώσεις τους χρησιμοποίησαν το πεδίο δυνάμεων PCFF (*polymer consistent force field*) και οι προβλέψεις τους για το T_g , CTE και μέτρο Young φάνηκαν να είναι εντός του 10% των πειραμάτων. Οι Lin και Khare ^[24] παρουσίασαν μια μέθοδο πολυμερισμού ενός σταδίου για τη δημιουργία ατομικών μοντέλων πολυμερικών δομών με σταυροδέσμευση. Χρησιμοποιήθηκε ένας αλγόριθμος προσομοιωμένης ανόπτησης (*simulated annealing algorithm*) για την αναγνώριση των ζευγών των ατόμων που αντιδρούν εντός μιας απόστασης αποκοπής και όλοι οι σταυροδεσμοί δημιουργήθηκαν σε ένα μόνο βήμα. Οι Varshney κ.ά. ^[25] ανέφεραν μια μελέτη μοριακής μοντελοποίησης θερμοσκληρυνόμενων πολυμερών με ιδιαίτερη έμφαση στη διαδικασία σταυροδέσμευσης. Περιγράφουν διαφορετικές προσεγγίσεις για την κατασκευή πολυμερικών δικτύων υψηλής σταυροδέσμευσης και πρότειναν μια διαδικασία πολλαπλών βαθμίδων χαλάρωσης (*multistep relaxation procedure*) για την χαλάρωση της νέας διαμορφωμένης τοπολογίας στη διαδικασία σταυροδέσμευσης. Χρησιμοποιώντας το συνεχές πεδίο δυνάμεων σθένους (CVFF), προέβλεψαν την πυκνότητα, τη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης και το συντελεστή θερμικής διαστολής ενός θερμοσκληρυνόμενου εποξειδικού συστήματος (EPON-862/DETDA). Η προβλεπόμενη T_g βρέθηκε χαμηλότερη από την πειραματική τιμή. Οι Komarov κ.ά. ^[26] ανέφεραν μια νέα υπολογιστική μέθοδο όπου το πολυμερικό δίκτυο πολυμερίζεται σε ένα

αδροποιημένο επίπεδο (*coarse-grained level*) και στη συνέχεια αντιστοιχίζεται σε ένα πλήρως ατομικό μοντέλο. Στη συνέχεια διεξάγεται μοριακή δυναμική με το πεδίο δυνάμεων OPLS. Το προβλεπόμενο T_g είναι περίπου 20 K χαμηλότερο από τα πειραματικά αποτελέσματα. Αυτή η υποεκτίμηση μπορεί να αυξηθεί εάν ληφθούν υπόψη οι εξαιρετικά υψηλοί ρυθμοί ψύξης των MD.

Όπως αναφέρθηκε στην Εισαγωγή, η έκθεση των εποξειδικών υλικών σε διαφορετικές περιβαλλοντικές συνθήκες μπορεί να επηρεάσει τις ιδιότητές τους και γι' αυτό είναι σημαντικό να κατανοήσουμε αυτές τις αλλαγές, καθώς και τους λόγους πίσω από αυτές. Ως εκ τούτου, ο μηχανισμός και η δυναμική της πρόσληψης νερού αποτέλεσαν το επίκεντρο αρκετών μελετών. Πέρα από τις εκτεταμένες πειραματικές και θεωρητικές μελέτες έχουν επιχειρηθεί αρκετές μελέτες μοριακής προσομοίωσης. Οι Dömötör και Hentschke ^[27] μελέτησαν τη διόγκωση ισορροπίας (*equilibrium swelling*) μιας εποξειδικής ρητίνης σε επαφή με νερό, προσδιορίζοντας την περιεκτικότητα σε νερό ισορροπίας (*equilibrium water content*) και τον λόγο διόγκωσης (*swelling ratio*). Οι Lin και Chen ^[7] μελέτησαν τα χαρακτηριστικά απορρόφησης-εκρόφησης υγρασίας (*sorption-desorption-resorption characteristics*) του εποξειδικού συστήματος DGEBA/DDA μέσω πειραμάτων υγροθερμικής γήρανσης και προσομοιώσεων μοριακής δυναμικής. Επομένως, διερεύνησαν τη διάχυση της υγρασίας σε μία εποξειδική ρητίνη με σταυροδεσμούς υψηλού μοριακού βάρους, βοηθώντας στην επαλήθευση των πειραματικών συντελεστών διάχυσης και της ενέργειας ενεργοποίησης εκρόφησης, ενώ παράλληλα μελέτησαν την επίπτωση της γήρανσης λόγω υγρασίας στις μηχανικές ιδιότητες. Οι Mijovic και Zhang ^[28] διεξήγαγαν προσομοίωση μοριακής δυναμικής για την παρακολούθηση των δεσμών υδρογόνου και της δυναμικής των μορίων ύδατος σε ένα πλήρως διασταυρωμένο εποξειδικό δίκτυο. Μελέτησαν την κίνηση και τις αλληλεπιδράσεις του νερού σε ένα κλασσικό δίκτυο εποξυ-αμίνης, προσδιορίζοντας τρεις τύπους δεσμών υδρογόνου, τις τροχιές των μορίων του νερού και τη δυναμική τους. Στις προσομοιώσεις τους, διαπίστωσαν ότι τα μόρια νερού τείνουν να εντοπίζονται δίπλα στις πολικές ομάδες του δικτύου.

Οι Lik-ho Tam and Chao Wu ^[17] διεξήγαγαν προσομοιώσεις, για σύνθετο σύστημα με εποξειδική μήτρα. Οι προσομοιώσεις αυτές έδειξαν ότι, σε χαμηλή συγκέντρωση υγρασίας, τα μόρια του νερού επηρεάζουν τις μοριακές αλληλεπιδράσεις σχηματίζοντας ευνοϊκούς δεσμούς υδρογόνου μεταξύ του νανοσυνθέτου και του νερού (*water-nanocomposite H-bonds*) και μικρές

συστάδες (*small clusters*), ενώ σε υψηλές συγκεντρώσεις τα μόρια νερού σχηματίζουν κυρίως δεσμούς υδρογόνου μεταξύ τους (*water-water H-bonds*) και μεγάλες συστάδες (*large clusters*). Παρατήρησαν ότι τα μόρια νερού στην εποξειδική μήτρα αλληλεπιδρούν με την διεπιφάνεια μεταξύ της μήτρας και της ενίσχυσης (εποξειδική μήτρα – SWCNT) διαταράσσοντας τις μοριακές αλληλεπιδράσεις και επιδεινώνοντας τις μηχανικές ιδιότητές του. Μέσω του προσδιορισμού της σχέσης μεταξύ των μορίων του νερού, της δομής και των ιδιοτήτων του νανοσύνθετου υλικού, απέδειξαν ότι ο ελεύθερος όγκος του νανοσύνθετου είναι κρίσιμος για τη δομική του ακεραιότητα, γιατί μπορεί να διευκολύνει τη συσσώρευση υγρασίας και τις διακριτές υλικές αλλοιώσεις. Αυτή η μελέτη παρέχει πληροφορίες για την επηρεαζόμενη από την υγρασία δομή και για τις ιδιότητες του νανοσύνθετου στη ναοκλίμακα, οι οποίες συμβάλλουν στην κατανόηση των μακροπρόθεσμων επιδόσεων του νανοσύνθετου υλικού υπό την επίδραση της υγρασίας. Σε άλλη του εργασία ο Lik-ho Tam μαζί με τον Denvid Lau ^[9] εστίασαν στον αντίκτυπο της υγρασίας πάνω στις μηχανικές ιδιότητες σταυροδεσμευμένων ρητινών, όταν αυτές λειτουργούν ως επικαλυπτικά. Για την ενίσχυση των αποτελεσμάτων τους μέσω μοριακής μηχανικής, διεξήγαγαν και πειραματικές δοκιμές.

Σημαντική είναι και η μελέτη της επίδρασης της υγρασίας στις μηχανικές ιδιότητες του υλικού. Οι Clancy και Frankland ^[12] σχεδίασαν πλήρως ατομιστικά μοντέλα εποξειδικών πολυμερών, με σκοπό την εκτίμηση της επίδρασης της δομής του υλικού στην ναο κλίμακα, πάνω στις μηχανικές ιδιότητες, όπως το μέτρο ελαστικότητας, και στη θερμική αγωγιμότητα. Σχεδίασαν ατομιστικά μοντέλα τόσο για καθαρά πολυμερή (*bulk polymers*), όσο και για σύνθετα πολυμερή με ενίσχυση από νανοσωλήνες άνθρακα. Για τα μοντέλα καθαρών πολυμερών (*bulk models*), υπολογίστηκε η επίδραση της περιεκτικότητας σε υγρασία και της θερμοκρασίας, στο μέτρο ελαστικότητας. Προέβλεψαν μια σχετικά σταθερή μείωση στο μέτρο ελαστικότητας με την αύξηση της θερμοκρασίας, ενώ η εξάρτηση του μέτρου ελαστικότητας από την περιεκτικότητα σε υγρασία ήταν λιγότερο συνεπής. Αυτή η συμπεριφορά παρατηρήθηκε για δύο διαφορετικά εποξειδικά συστήματα, το ένα με διδραστικό εποξειδικό μόριο (*difunctional epoxy molecule*) και το άλλο ένα τετραδραστικό εποξειδικό μόριο (*tetrafunctional epoxy molecule*). Και στις δύο εποξειδικές δομές χρησιμοποιήθηκε ως σκληρυντής διαμίνη. Σε προηγούμενη εργασία οι Clancy κ.ά. ^[2] συσχέτισαν τα δομικά χαρακτηριστικά με την υγροθερμική γήρανση χρησιμοποιώντας μοριακές προσομοιώσεις. Υπέθεσαν ότι μεταβλητές όπως ο βαθμός σταυροδέσμευσης και η

περιεκτικότητα σε υγρασία θα διαφέρουν ανάλογα με το χρόνο και την έκθεση σε περιβαλλοντικές συνθήκες. Χρησιμοποίησαν ατομιστικά μοντέλα εποξειδικών δομών προκειμένου να εκτιμήσουν την επίδραση του βαθμού σταυροδέσμησης, της περιεκτικότητας σε υγρασία και της θερμοκρασίας στις υπολογιζόμενες ιδιότητες μιας τυπικής αντιπροσωπευτικής γενικής εποξειδικής ρητίνης. Υπολόγισαν τις ελαστικές σταθερές παρακολουθώντας τον τανυστή των τάσεων ως συνάρτηση των εφαρμοζόμενων παραμορφώσεων στις περιοδικές οριακές συνθήκες. Οι μηχανικές ιδιότητες έδειξαν εύλογα συνεπή συμπεριφορά σε σχέση με αυτές τις παραμέτρους. Τα μέτρα ελαστικότητας μειώθηκαν με μειούμενο βαθμό σταυροδέσμησης και με αυξανόμενη θερμοκρασία. Τα μέτρα μειώθηκαν γενικά με την αύξηση της περιεκτικότητας σε υγρασία, αν και αυτό το αποτέλεσμα δεν ήταν τόσο συνεπές όσο αυτό που παρατηρήθηκε για τη θερμοκρασία και το βαθμό σταυροδέσμησης.

Οι Cho κ.ά.^[5] χρησιμοποιώντας μοριακή δυναμική, εξέτασαν την σχέση του συντελεστή διάχυσης των απορροφούμενων μορίων νερού στην εποξειδική ρητίνη, με τη συγκέντρωση της υγρασίας και τη θερμοκρασία. Επίσης, όσο αφορά τις μηχανικές ιδιότητες, παρατήρησαν ότι το μέτρο ελαστικότητας μειώνεται με αυξανόμενη περιεκτικότητα σε υγρασία και ότι η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης του εποξειδικού συστήματος αυξάνεται όσο αυξάνεται ο χρόνος έκθεσης της ρητίνης. Οι Pandiyan κ.ά.^[29] χρησιμοποίησαν τη προσομοίωση μοριακής δυναμικής για να ερευνήσουν τη δομή και τις μηχανικές ιδιότητες της εποξειδικής μήτρας υπό ξηρές και υγρές συνθήκες και παρατηρήθηκαν ταχύτερο ρυθμό αύξησης της διάχυσης του νερού για υψηλότερες συγκεντρώσεις υγρασίας. Η αντίθετη συμπεριφορά (παρεμπόδιση διάχυσης νερού) του δικτύου πολυμερών σε χαμηλότερη συγκέντρωση νερού αποδίδεται ως επί το πλείστον στην επίδραση της αντι-πλαστικοποίησης στο δίκτυο των πολυμερών. Τα αποτελέσματά τους ήρθαν να ενισχύσουν και οι Yin κ.ά.,^[30] οι οποίοι διαπίστωσαν ότι ο συντελεστής διάχυσης του υγρού πολυμερούς επηρεάζεται επίσης από την αντι-πλαστικοποίηση και η διάχυση μειώνεται σε χαμηλότερες συγκεντρώσεις υγρασίας και ακολουθεί μία αύξηση σε αυξημένες συγκεντρώσεις υγρασίας.

Παρατηρείται, λοιπόν, μία πληθώρα προτεινόμενων μεθόδων για το σχηματισμό σταυροδεσμευμένων δικτύων, με ατομική ανάλυση μέσω προσομοιώσεων, αλλά και για την μελέτη των ιδιοτήτων εποξειδικών ρητινών στη ξηρή κατάσταση. Όσο αφορά τις μελέτες προσομοίωσης που εστίασαν κυρίως στο νερό μέσα στο πολυμερικό πλέγμα, κατάφεραν να

συμβάλουν στην κατανόηση της επίδρασης της υγρασίας στα δίκτυα των εποξειδικών πολυμερών. Σύμφωνα με τους Zhou και Lucas ^[31], αν και υπάρχει κάποια συμφωνία μεταξύ ορισμένων μοντέλων, εξακολουθεί να υπάρχει σημαντική διαφωνία. Δεν υπάρχει καμία ενιαία θεωρία ή μοντέλο με επαρκή πειραματική υποστήριξη για να εξηγήσει όλα τα φαινόμενα που οφείλονται στην υγρασία. Έτσι, αυτά τα αποτελέσματα πλαστικοποίησης παραμένουν ανεπαρκώς κατανοητά, και υπάρχει ακόμα χώρος για βελτιστοποίηση των προσομοιώσεων και κατανόησης των φαινομένων πλαστικοποίησης και αντιπλαστικοποίησης. Τέλος, είναι σημαντικό να σημειωθεί ότι οι ποικιλία των αποτελεσμάτων των διαφόρων προσομοιώσεων, όπως και πειραμάτων, οφείλεται στο γεγονός ότι η υγροθερμική γήρανση είναι ένα σύνθετο φαινόμενο που εξαρτάται από πολλαπλούς παράγοντες, όπως η φύση της εποξειδικής ρητίνης, η επιλογή του παράγοντα σκλήρυνσης, η αναλογία εποξειδικού σκληρυντή, ο βαθμός σταυροδέσμησης, η διαδικασία σταυροδέσμησης, η περιεκτικότητα υγρασίας στο περιβάλλον, καθώς και ο χρόνος έκθεσης σε υγροθερμικές συνθήκες. Για αυτό το λόγο ενισχύεται και η άποψη ότι δεν μπορεί να υπάρχει ένα καθολικό μοντέλο μελέτης του φαινομένου για όλες τις ρητίνες και όλες τις καταστάσεις. Παρόλα αυτά μπορούν να παρατηρηθούν κάποιες γενικές τάσεις.

1.8 Δημιουργία ατομιστικών μοντέλων εποξειδικών ρητινών

Μια κλασσική μέθοδος που ακολουθείται για την κατασκευή σταυροδεσμευμένων ατομικών δομών (*crosslinked atomistic structures*) είναι αυτή των Yarovsky και Evans ^[19], όπως προαναφέρθηκε. Αυτή η μέθοδος περιλαμβάνει τον στιγμιαίο σχηματισμό σταυροδεσμών μεταξύ των αντιδραστηρίων. Αυτή η βασική μέθοδος έχει χρησιμοποιηθεί με μερικές τροποποιήσεις για τις περισσότερες ατομικές προσομοιώσεις στα σταυροδεσμευμένα μακρομόρια. Η ατομική μοντελοποίηση των πολυμερών για τον υπολογισμό των μηχανικών ιδιοτήτων έχει ερευνηθεί για αρκετές δεκαετίες. Με χρήση τεχνικών μοριακής μηχανικής (MM) και ανάπτυξης στατιστικών μεθόδων μπορούν να υπολογιστούν οι επιθυμητές μηχανικές ιδιότητες. Οι προσομοιώσεις τάσης-παραμόρφωσης στη μοριακή δυναμική (MD), επίσης, έχουν χρησιμοποιηθεί για κάποιο χρονικό διάστημα. Ωστόσο, η εκτέλεση αυτών των προσομοιώσεων δεν είναι μια τετριμμένη εργασία. Μπορεί να είναι δύσκολο να αποκτηθούν οι μηχανικές ιδιότητες από την ατομική προσομοίωση, οι οποίες να προσεγγίζουν καλά τις πειραματικά μετρημένες τιμές, λόγω της δυσκολίας κατασκευής αυτών των μοντέλων και των διαφόρων παραμέτρων που εμπλέκονται. Για τις προσομοιώσεις αυτές είναι αναγκαία ένας συγκριτικά ψηλός ρυθμός παραμόρφωσης, λόγω της

σύντομης χρονικής κλίμακας των προσομοιώσεων MD, σε σύγκριση με τις πειραματικά διαθέσιμες χρονικές κλίμακες. Οι ατομικές προσομοιώσεις MD χρησιμοποιούν τυπικά χρονικά βήματα 1 fs σε διάρκεια. Στις μέρες μας, μία εφικτή (υπολογιστικά προσιτή) προσομοίωση μπορεί να έχει διάρκεια από μερικά νανοδευτερόλεπτα έως μερικά μικροδευτερόλεπτα. ^[2]

Για λόγους καλύτερης κατανόησης της διαδικασίας, παρουσιάζεται παρακάτω η διαδικασία σταυροδέσμησης, όπως ακολουθήθηκε από τους Clancy και Frankland, η οποία αποτελεί κλασσικό παράδειγμα σχετικής διαδικασίας. Στην παρούσα εργασία οι απεικονίσεις ήταν ήδη σταυροδεσμευμένες από παλαιότερη έρευνα ^[14] και απλά προστέθηκαν τα μόρια νερού για την μελέτη της υποβάθμισης των μηχανικών ιδιοτήτων της ρητίνης. Ωστόσο, αξίζει να αναφερθεί ότι για τις εν λόγω απεικονίσεις είχε χρησιμοποιηθεί ο αλγόριθμος των Li και Strachan ^[11] για τη διαδικασία της σταυροδέσμησης.

1.9 Διαδικασία Σταυροδέσμησης (κατά Clancy και Frankland)

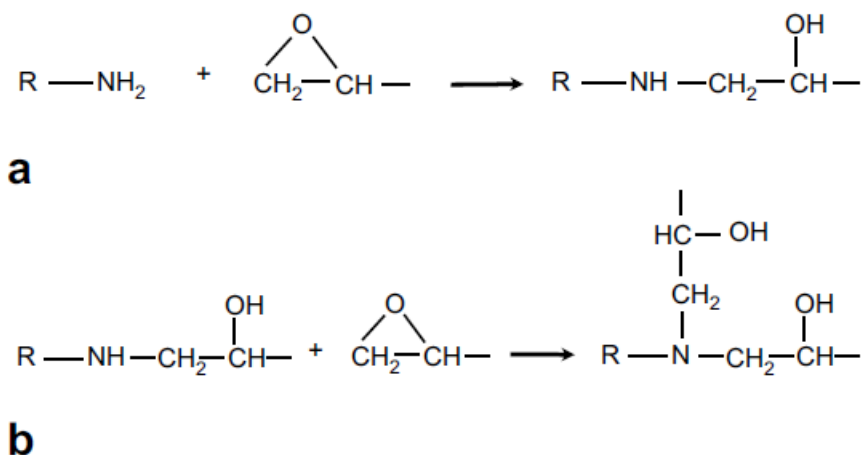
Το λογισμικό LAMMPS ^[32] χρησιμοποιήθηκε για την εκτέλεση των προσομοιώσεων μοριακής μηχανικής (MM) και μοριακής δυναμικής (MD). Η μοριακή μηχανική αναφέρεται συνήθως στις τεχνικές ελαχιστοποίησης της ενέργειας που εφαρμόζονται στις στατικές δομές. Η μοριακή δυναμική περιλαμβάνει την ενσωμάτωση των κλασσικών εξισώσεων κίνησης ενός συστήματος ατόμων που υφίστανται δυναμικές κινήσεις, όπως οι δονήσεις και οι περιστροφές των ατόμων. Χρησιμοποιήθηκε ένα χρονικό βήμα 1 fs σε όλες τις προσομοιώσεις MD. Οι διαστάσεις xyz μπορούν να συζευχθούν όταν εφαρμοστεί ένας βαροστάτης, ο οποίος μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να διατηρήσει μια κυβική γεωμετρία. Η προσομοίωση των μονομερών πριν από την αντίδραση διεξήχθη με MD χρησιμοποιώντας έναν αλγόριθμο σταθερής θερμοκρασίας σταθερής πίεσης (NPT). Αυτό διεξήχθη για $2 \cdot 10^5$ χρονικά βήματα (200ps). Η τελική απεικόνιση λήφθηκε και χρησιμοποιήθηκε για την κατασκευή του σταυροδεσμευμένου εποξειδικού συστήματος. Η τελική απεικόνιση των ατομικών συντεταγμένων του αντιδρώντος μίγματος χρησιμοποιείται για το σχηματισμό ενός σταυροδεσμευμένου δικτύου, με την προσθήκη χημικών δεσμών σύμφωνα με τις σχετικές χημικές αντιδράσεις (που αφορούν το προς εξέταση σύστημα). Οι ομάδες εποξειδίου αντιδρούν με ομάδες αμίνης για να σχηματίσουν χημικούς δεσμούς με αποτέλεσμα μια σύνθετη δομή δικτύου. Για να διαμορφωθεί το δίκτυο, πρέπει να υπολογιστούν οι αποστάσεις μεταξύ των ατόμων που θα συνδεθούν με χημικούς δεσμούς (σταυροδεσμούς). Το πρώτο βήμα είναι να

υπολογιστούν όλες οι αποστάσεις μεταξύ όλων των πιθανών ζευγών των τελικών ατόμων άνθρακα (*terminal carbon atoms*) στις λειτουργικές ομάδες του εποξειδίου και των ατόμων αζώτου στις ομάδες της αμίνης.

Το δεύτερο βήμα είναι να καταγραφθεί μια λίστα πιθανών δεσμών μεταξύ των εποξειδικών τερματικών ανθράκων (*epoxy terminal carbons*) και των αζώτων των αμινών, δίνοντας προτεραιότητα στη μικρότερη απόσταση. Ο σχηματισμός δεσμού περιορίζεται έτσι ώστε κάθε εποξειδικός τερματικός άνθρακας να είναι συνδεδεμένος το πολύ με ένα άζωτο αμίνης και κάθε άζωτο αμίνης να δεσμεύεται το πολύ από δύο εποξειδικούς τελικούς άνθρακες. Στο **Σχήμα 1.2** φαίνεται η χημική αντίδραση της εποξειδικής ρητίνης με τον σκληρυντή. Στο **Σχήμα 2a**, μία ομάδα πρωτοταγούς αμίνης αντιδρά με μία ομάδα εποξειδίου για να σχηματίσει έναν χημικό δεσμό μεταξύ του αζώτου της αμίνης και του τελικού άνθρακα της εποξειδικής ομάδας. Ο δεσμός άνθρακα-οξυγόνου διασπάται μεταξύ του τελικού άνθρακα και του οξυγόνου του εποξειδίου, αφήνοντας μια λειτουργική ομάδα αλκοόλης. Στο **Σχήμα 2b**, το προϊόν της αντίδρασης που απεικονίζεται στο **Σχήμα 2a** υφίσταται περαιτέρω αντίδραση με μία πρόσθετη ομάδα εποξειδίου. Ο σχηματισμός αυτών των δεσμών θα περιοριστεί με βάση μια ακτίνα αποκοπής, r_{cutoff} , μεταξύ αυτών των ζευγών ατόμων. Μία τιμή κρίσιμης ακτίνας (r_{cutoff}) μεγαλύτερη από 7-8 Å τυπικά θα έχει ως αποτέλεσμα επικονίσεις οι οποίες είναι δύσκολο να εξισορροπηθούν με συμβατικές τεχνικές MM και MD. Το τελευταίο βήμα είναι η διαμόρφωση αυτών των δεσμών. Το άτομο υδρογόνου που είναι συνδεδεμένο με το αντιδρών άζωτο, στη συνέχεια συνδέεται στην εποξειδική ομάδα, σχηματίζοντας μια αλκοόλη. Αυτή η νέα διασταυρωμένη δομή στη συνέχεια χρησιμοποιείται για τη προσομοίωση MM/MD. Η νεοσύστατη ατομιστική εικόνιση πρέπει να εξισορροπηθεί προσεκτικά, αφού η χρήση μιας σχετικά μεγάλης ακτίνας αποκοπής, r_{cutoff} , έχει ως αποτέλεσμα μη-ρεαλιστικά μήκη δεσμών. Αρχικά εφαρμόζεται μία μικρή ελαχιστοποίηση ενέργειας με χρήση του λογισμικού LAMMPS. Ακολουθεί προσομοίωση NPT MD σε θερμοκρασία 300K και σε πίεση 1 atm για $2 \cdot 10^5$ χρονικά βήματα (200 ps).

Η διαδικασία που περιγράφεται στην παραπάνω παράγραφο μπορεί να επαναληφθεί για να αυξηθεί ο βαθμός σταυροδέσμευσης. Ο βαθμός σταυροδέσμευσης, n , είναι ένα κλάσμα με μέγιστη τιμή 1.0 για αυτό το στοιχειομετρικά ισοδύναμο σύστημα. Όταν το n είναι ίσο με 1.0, όλες οι εποξειδικές ομάδες συνδέονται με μία ανιμίνη και κάθε αμίνη δεσμεύεται με 2 ομάδες

εποξειδίου. Καθορίζοντας το r_{cutoff} και επιλέγοντας τον αριθμό των επαναλήψεων της διαδικασίας, μπορούν να ληφθούν μοντέλα με ένα εύρος τιμών. ^[2]



Σχήμα 1.2: Χημική αντίδραση εποξειδικής ρητίνης με σκληρυντή. ^[2]

1.11 Υγροθερμική Γήρανση

Τα εποξειδικά συνιστούν σαφώς μια κατηγορία πολυμερών υλικών που έχουν σημαντική τεχνική σημασία. Ωστόσο, στις περισσότερες εφαρμογές το εποξειδικό συστατικό έχει τη δυνατότητα να εκτεθεί σε υγρές συνθήκες ή σε υγρό περιβάλλον. Αυτό μπορεί να οδηγήσει σε προβλήματα, επειδή τα περισσότερα εποξειδικά μπορούν να απορροφήσουν από 1 έως 7% κατά βάρος υγρασία ^[10]. Παρακάτω παραθέτονται ισόθερμες απορρόφησης νερού, που έχουν προκύψει από πειραματικές μελέτες. Η απορροφημένη υγρασία έχει επιβλαβείς επιδράσεις στις φυσικές ιδιότητες των εποξειδικών και επομένως μπορεί να θέσει σε κίνδυνο την απόδοση ενός εποξειδικού συστατικού. Για να αντιμετωπιστεί επαρκώς αυτό το πρόβλημα, οι ερευνητές πρέπει να κατανοήσουν τις μοριακές λεπτομέρειες της διαδικασίας μεταφοράς υγρασίας, καθώς και το μηχανισμό γήρανσης που παρατηρείται. Γενικά, είναι δύσκολο να προβλεφθεί η επίδραση της υγροθερμικής γήρανσης (*hygrothermal aging*) σε εποξειδικά υλικά. Με τον όρο υγροθερμική γήρανση, στη βιβλιογραφία, αναφέρεται τυπικά η υποβάθμιση της απόδοσης ενός υλικού, δηλαδή η επιδείνωση της μηχανικής απόδοσης και της ακεραιότητας του, λόγω παρατεταμένης έκθεσης σε υγρασία και σε συνθήκες μεταβλητής θερμοκρασίας. ^{[2][7]}

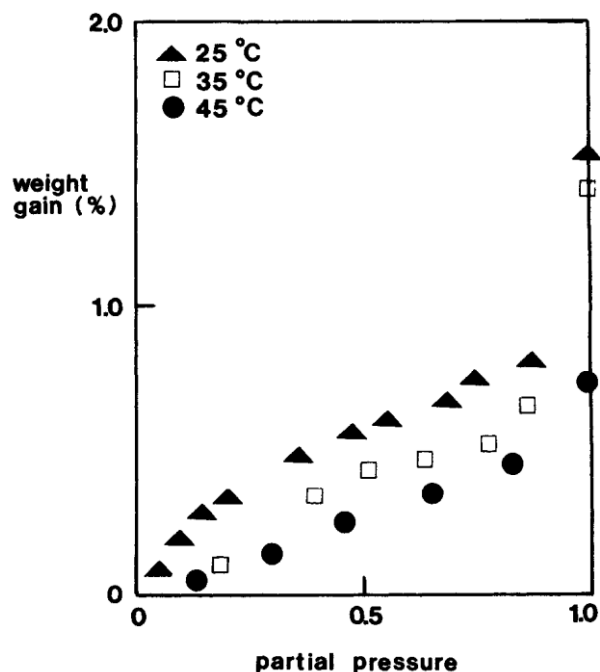
Τα εποξειδικά πολυμερή χρησιμοποιούνται κυρίως ως συγκολλητικά (*adhesives*) ή ως επικαλυπτικά σε διάφορους κλάδους της βιομηχανίας που κυμαίνονται από βιο-ιατρικές έως αεροδιαστημικές εφαρμογές, όπως αναφέρθηκε προηγουμένως. Στις περισσότερες από αυτές τις εφαρμογές, τα εποξειδικά πολυμερή χρησιμοποιούνται για την προστασία των εσωτερικών στρωμάτων σύνθετων υλικών από την υποβάθμισή τους. Η προσρόφηση υγρασίας μέσα σε αυτές τις εποξειδικές πολυμερικές μήτρες μπορεί να οδηγήσει σε προβλήματα, όπως διεπιφανειακή αποκόλληση (*interfacial delamination*), διόγκωση (*swelling*), πλαστικοποίηση (*plasticization*) και επαγόμενη διάβρωση (*induced corrosion*).^[33] Άλλο ένα από τα κοινά μειονεκτήματα των πολυμερών με την παρουσία νερού είναι ότι όταν έλθουν σε επαφή με το νερό, διογκώνονται και υποβαθμίζονται οι ιδιότητές τους σημαντικά.^[6]

Η ικανότητα των πολυμερών υλικών να απορροφούν την υγρασία από το περιβάλλον είναι μία από τις σημαντικότερες ανησυχίες αξιοπιστίας για τις μικροηλεκτρονικές συσκευές που εγκλείονται σε πλαστικές συσκευασίες. Η απορροφούμενη υγρασία έχει επιβλαβείς επιδράσεις στις φυσικές ιδιότητες των εποξειδικών και επομένως μπορεί να θέσει σε κίνδυνο την απόδοση ενός εποξειδικού συστατικού.^[7] Επιπρόσθετα, η υγρασία και η θερμοκρασία στο περιβάλλον έχουν την τάση να επηρεάζουν σοβαρά τα διηλεκτρικά χαρακτηριστικά των εποξειδικών ρητινών. Σε μερικές ειδικές περιοχές εφαρμογής, η υγρασία στο περιβάλλον λειτουργίας τείνει να επηρεάζει σοβαρά τις θερμομονωτικές ιδιότητες της εποξειδικής ρητίνης. Επιπλέον, λόγω της κακής θερμικής αγωγιμότητάς του υλικού, ο εξοπλισμός σε λειτουργία συνεχίζει να αντέχει την επίδραση της θερμότητας και η αξιοπιστία του εξοπλισμού επηρεάζεται σοβαρά.^[8]

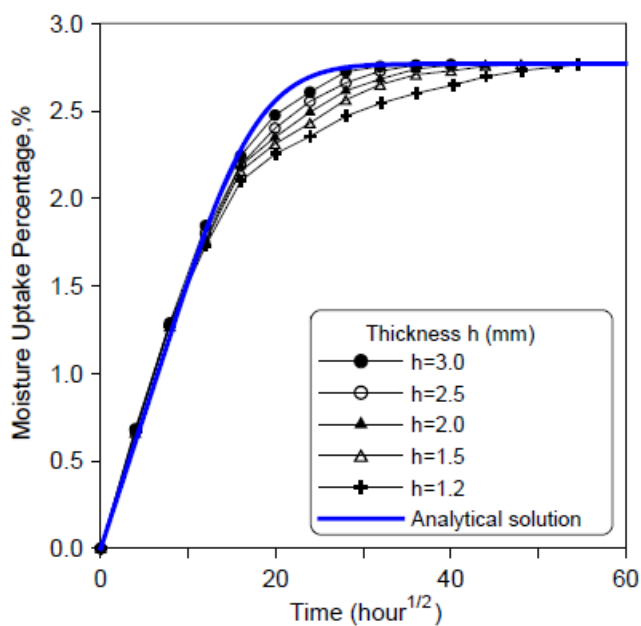
Παρά την αυξημένη ανθεκτικότητά τους και τα σύνθετα υλικά υποβαθμίζονται παρουσία νερού. Η μικροδομή παίζει σημαντικό ρόλο στη διαδικασία διάχυσης της υγρασίας στα σύνθετα συστήματα πολυμερικής μήτρας. Οι επιδράσεις της απορροφούμενης υγρασίας στην περιοχή της διεπιφάνειας (*interphase region*) θα μπορούσαν να είναι επιζήμιες για την ενδοεπιφανειακή αντοχή μεταξύ των σωματιδίων του σκληρυντή, της ρητίνης και των ινών και έτσι αυτό θα επηρέαζε αρνητικά την απόδοση των σύνθετων υλικών. Αυτά τα είδη καταστροφικών επιδράσεων μπορούν να οδηγήσουν σε μείωση της πρόσφυσης των σωματιδίων-ρητίνης και της αστοχίας στις διεπαφές που οδηγεί στο σχηματισμό και την διάδοση μικρορωγμών και άλλων ζημιών που οδηγούν σε υποβάθμιση των σύνθετων ιδιοτήτων.^[4] Στην **Εικόνα 1.1**, παρουσιάζονται εικόνες από SEM των πειραμάτων που διεξήγαγαν οι Youyuan Wang κ.ά., σε σύστημα εποξειδικής

ρητίνης (E51), με σκληρυντή (MTHPA) (φθαλικός διβουτυλεστέρας) και επιταχυντή (DBP) (*Imidazole*).^[8] Σύμφωνα με την έρευνα των Lik-ho Tam και Wu^[17], τα μόρια του νερού στην εποξειδική μήτρα και η αλληλεπίδραση τους με τη διεπιφάνεια εποξειδίου-SWCNT (*single wall carbon nanotube*) διαταράσσουν τις μοριακές αλληλεπιδράσεις και επιδεινώνουν τις μηχανικές ιδιότητες. Μέσω του προσδιορισμού της σχέσης μεταξύ των μορίων του νερού, της δομής και των ιδιοτήτων του νανοσύνθετου υλικού, αποδεικνύεται ότι ο ελεύθερος όγκος του νανοσύνθετου είναι κρίσιμος για τη δομική του ακεραιότητα, πράγμα που διευκολύνει τη συσσώρευση υγρασίας και τις διακριτές υλικές αλλοιώσεις. Αυτή η μελέτη παρέχει πληροφορίες για την επηρεαζόμενη από την υγρασία δομή και για τις ιδιότητες του νανοσύνθετου στη νανοκλίμακα, οι οποίες συμβάλλουν στην κατανόηση των μακροπρόθεσμων επιδόσεων του νανοσύνθετου υλικού υπό την επίδραση της υγρασίας.

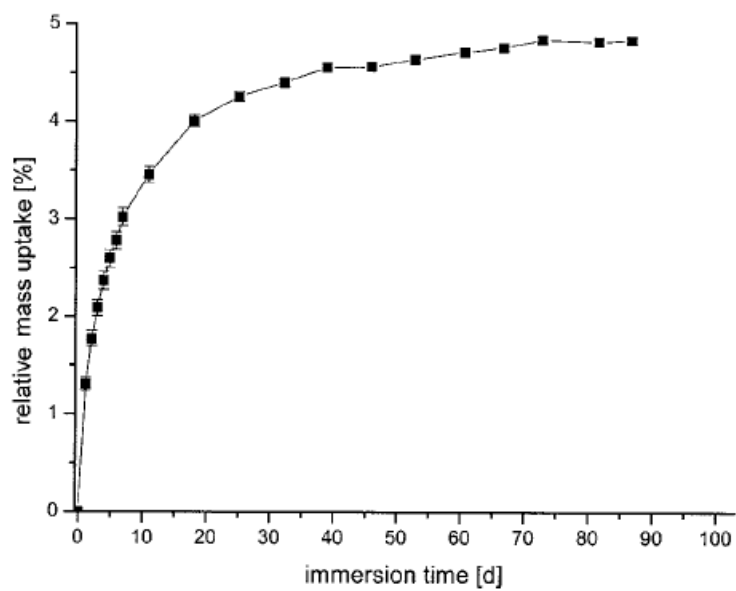
Επομένως, τα εποξειδικά υλικά υποφέρουν φυσικά από τη διαρκή φυσική, χημική και υδροθερμική γήρανση που προκαλούν την αλλαγή της σταυροδεσμευμένης δομής, της πυκνότητας και της προσροφητικής ικανότητας σε υγρασία. Αν και πολλοί ερευνητές έχουν ασχοληθεί με τα προβλήματα που προκαλούνται από την υγρασία τα τελευταία χρόνια, η ανθεκτικότητα του πολυμερούς εξακολουθεί να χρειάζεται να διερευνηθεί σε βάθος, ιδιαίτερα όσον αφορά τη γήρανση λόγω του υδροθερμικού φαινομένου. Χρησιμοποιώντας τις μεθόδους MD και τις πειραματικές προσεγγίσεις, μπορεί να παραχθεί μια συνολική εικόνα του τρόπου με τον οποίο η υγρασία επηρεάζει το σύστημα του εποξειδικού υλικού.



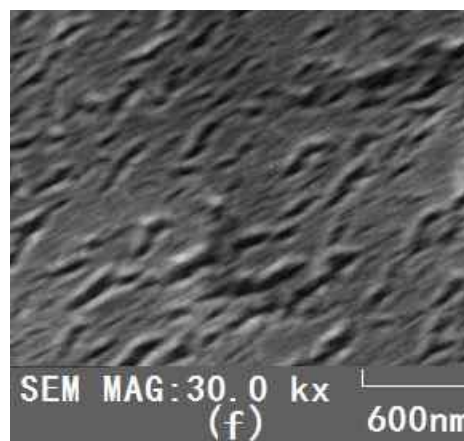
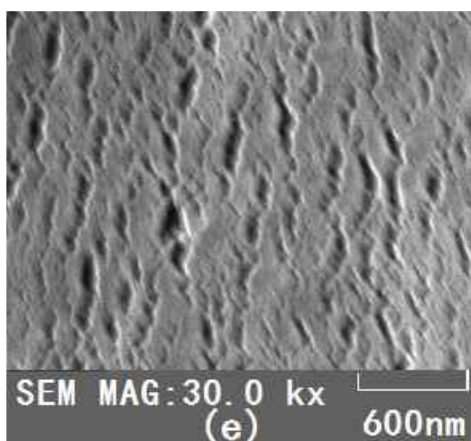
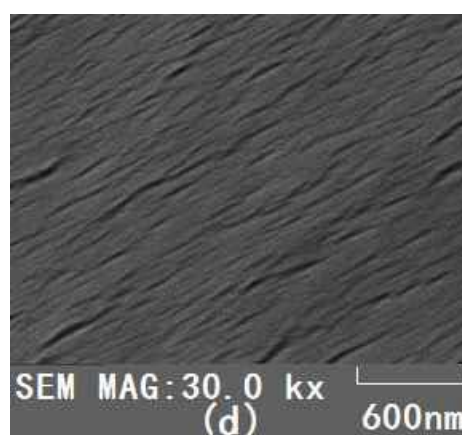
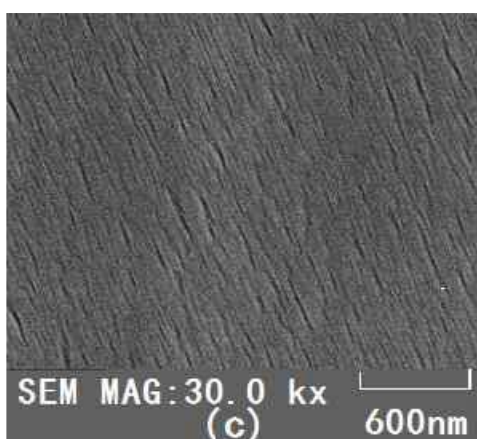
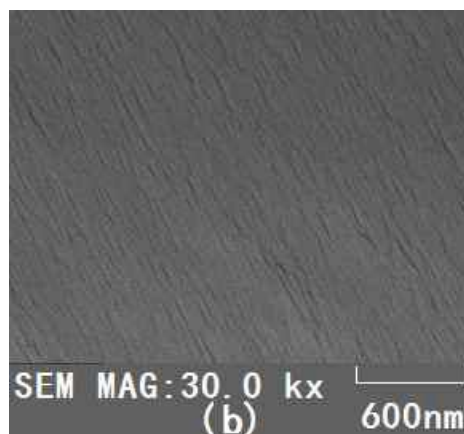
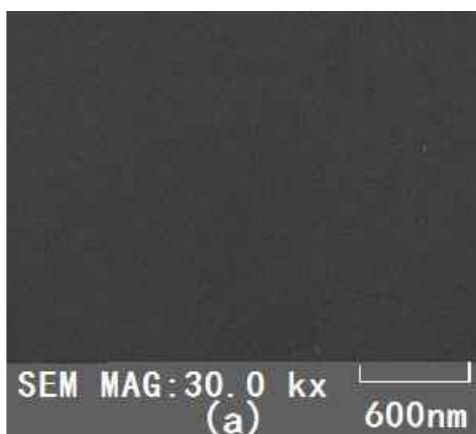
Σχήμα 1.3: Ισόθερμες απορρόφησης υγρασίας (*equilibrium sorption isotherms*) για τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες, συναρτήσει της μερικής πίεσης, σε σύστημα εποξειδικής ρητίνης TGDDM (*Tetraglycidyl diamino diphenyl methane*) και σκληρυντή DDS (*Diaminodiphenylsulfone*).^[34]



Σχήμα 1.4: Προφίλ ρόφησης υγρασίας δειγμάτων με διαφορετικό πάχος, κάτω από συνθήκες υγρασίας 85 °C / 85% RH, σε σύστημα εποξειδικής ρητίνης DGEBA (*Bisphenol A diglycidyl ether*) και σκληρυντή DDA (*Dicyandiamide*).^[7]



Σχήμα 1.5: Σχετική απορρόφηση νερού σε σύστημα εποξειδικής ρητίνης DGEBA (*Bisphenol A diglycidyl ether*) και σκληρυντή DETA (*Diethylenetriamine*) χαμηλού βαθμού σταυροδέσμησης, κατά την υδροθερμική γήρανση στους 40 ° C. ^[35]



Εικόνα 1.1: Εικόνες από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο (SEM), για γήρανση 14/24/72/120/144/182h, σε συνθήκες σχετικής υγρασίας (RH) 95% και θερμοκρασίας 80°C. Το εξεταζόμενο σύστημα αποτελείται από μονομερές E51 (bisphenol-A-type epoxy resin) και σκληρυντή MTHPA (Methyltetrahydrophthalic Anhydride) [8]

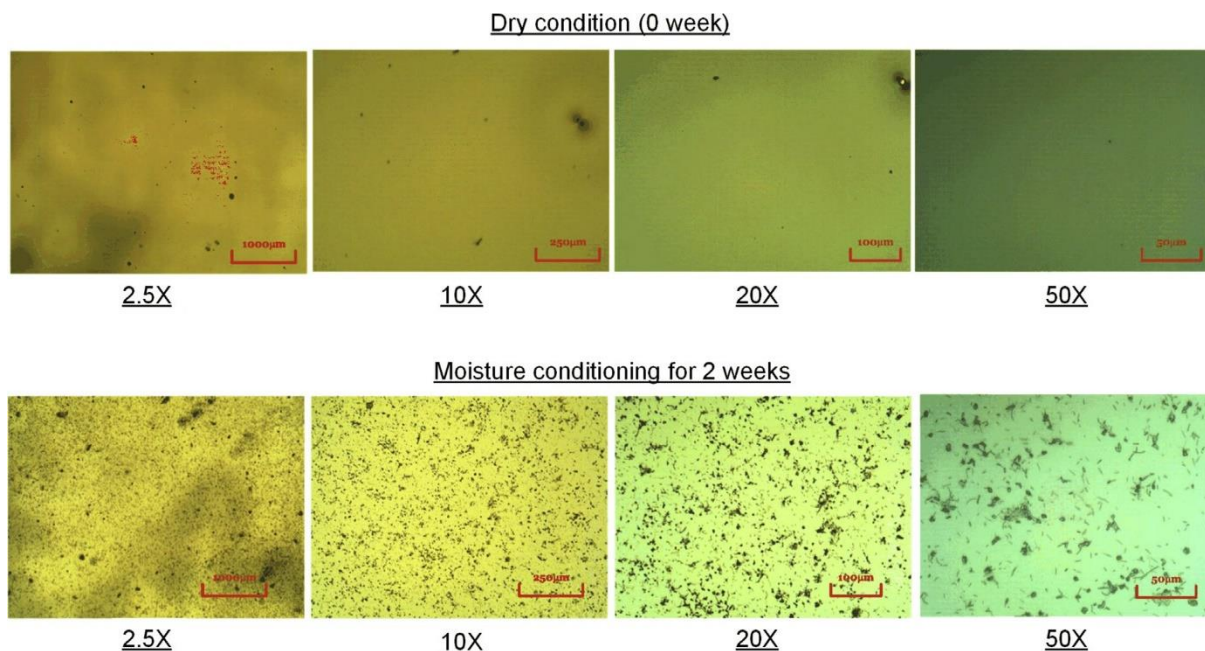
1.11.1 Γενική αναμενόμενη συμπεριφορά παρουσία νερού

Οι πειραματικές μελέτες έχουν διαπιστώσει ύπαρξη νερού σε δύο διαφορετικές καταστάσεις, «ελεύθερη» και «δεσμευμένη». Η ρόφηση του νερού μπορεί να επιφέρει αμφοτέρως αναστρέψιμες και μη αναστρέψιμες αλλαγές στην εποξειδική ρητίνη. ^[2] Αρχικά, η βλάβη φαίνεται να είναι αναστρέψιμη και η κύρια συνέπεια της έκθεσης στο νερό είναι η πλαστικοποίηση, με αποτέλεσμα να μειώνεται το μέτρο ελαστικότητας, η αντοχή και η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης, T_g . Μετά από επαρκή ξήρανση, αυτό το αποτέλεσμα μπορεί να εξαλειφθεί και μπορεί να επιτευχθεί (περίπου) η επιστροφή των ιδιοτήτων πριν από την γήρανση λόγω της υγρασίας. Η περαιτέρω γήρανση οδηγεί σε μη αναστρέψιμες βλάβες και μπορεί να προκύψουν ρωγμές. ^[36] Ωστόσο, είναι λογικό να υποθέσουμε ότι η περιεκτικότητα σε νερό γενικά θα αυξηθεί με έκθεση σε υγρό ή υγρό περιβάλλον και θα φτάσει σε μια τιμή κορεσμού. Υπό ορισμένες συνθήκες, το μέγεθος της ρητίνης μπορεί να αυξηθεί με την απορρόφηση νερού, λόγω ισχυρών αλληλεπιδράσεων διπόλου-διπόλου. Γενικά, όμως, το νερό πλαστικοποιεί τις εποξειδικές ρητίνες, υποβαθμίζοντας τις ιδιότητες τους, όπως το μέτρο ελαστικότητας και τη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης, T_g . Οι χημικοί δεσμοί μπορούν να σπάσουν λόγω της υδρόλυσης και τη θερμο-οξειδωτικής γήρανσης (*thermo-oxidative aging*), μειώνοντας αποτελεσματικά τον βαθμό σταυροδέσμησης στην σκληρυμένη εποξειδική ρητίνη. Επιπλέον, έχει αναφερθεί ότι οι περιβαλλοντικές επιδράσεις μπορούν να προκαλέσουν αλλοίωση μίας δομής, λόγω της ανάπτυξης μικροτάσεων (*microstresses*) στα σύνθετα υλικά. ^[4]

1.11.2 Μακροσκοπική αλλοίωση εποξειδικών ρητινών παρουσία νερού

Όσο αφορά τη μακροσκοπική αλλοίωση των εποξειδικών ρητινών, έρευνες έχουν δείξει ότι αναμένεται να παρουσιαστεί μία γαλακτώδης υφή με μαύρα στίγματα. Σχετικά ήταν τα πειραματικά αποτελέσματα των Lik-ho Tam και Lau ^[9], οι οποίοι επαλήθευσαν την επίδραση της υγρασίας στις μηχανικές ιδιότητες του SU-8 και στις ιδιότητες της διεπιφάνειας SU-8/διοξειδίου του πυριτίου. Μετά από δύο εβδομάδες μέσα σε υδατόλουτρο, το SU-8 χαρακτηρίστηκε με χρήση οπτικού μικροσκοπίου, όπως φαίνεται στην **Εικόνα 1.2**. Σε σύγκριση με το ξηρό δείγμα, παρατηρήθηκε ότι υπήρξε αλλαγή στην υφή του υγρανθέντος SU-8. Σε ξηρή κατάσταση, παρατηρείται ότι το SU-8 είναι εξαιρετικά διαφανές. Εντούτοις, μετά την παραμονή του για δύο εβδομάδες στο υδατόλουτρο το SU-8 απόκτησε γαλακτώδη υφή και εμφανίστηκαν μαύρα στίγματα (*black particle-liked material*). Αυτή η διαφορά στην υφή του υλικού μπορεί να προκύψει από τα μόρια ύδατος που απορροφούνται στο στρώμα της λεπτής μεμβράνης SU-8. Τα

μόρια του νερού, ως γνωστόν, παρουσιάζουν έντονη διπολικότητα, καθώς τα άτομα οξυγόνου έχουν υψηλότερη ηλεκτροαρνητικότητα από ότι τα άτομα υδρογόνου. Τα μερικά φορτία που προκαλούνται από τη διαφορά στην ηλεκτροαρνητικότητα μπορούν να οδηγήσουν σε ισχυρές αλληλεπιδράσεις των μορίων του νερού και των δραστικών ομάδων της ρητίνης και μεταξύ των μορίων του νερού που βρίσκονται μέσα στην εποξειδική δομή. Και οι δύο τύποι αλληλεπίδρασης μπορούν να οδηγήσουν στον σχηματισμό συστάδων νερού (*water clusters*). Από την άλλη πλευρά, αναμένεται ότι η υδρόλυση των εποξειδικών ενώσεων συμβαίνει όταν τα μόρια νερού αλληλεπιδρούν με το διασυνδεδεμένο/σταυροδεσμευμένο δίκτυο, το οποίο μπορεί να προκαλέσει την απελευθέρωση οξυγόνου με αποτέλεσμα το σχηματισμό φυσαλίδων. Η μεταβολή της υφής του υλικού υπό την επίδραση της υγρασίας μπορεί να σχετίζεται με το σχηματισμό συστάδων νερού ή φυσαλίδων. [9]



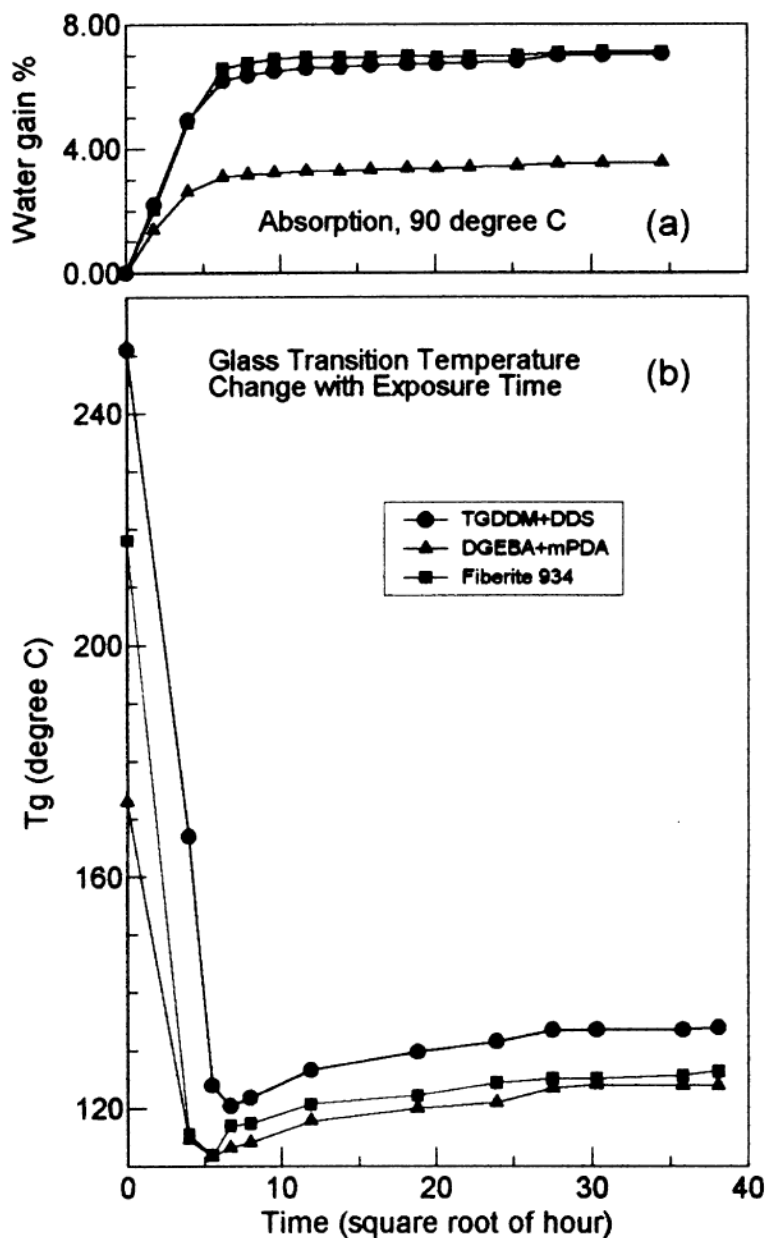
Εικόνα 1.2: Εικόνες από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο, δοκιμίων φωτοανθεκτικής ρητίνης SU-8, μετά τη γήρανση της σε υγρές συνθήκες. [9]

1.11.4 Επίδραση στη θερμοκρασία ναλώδους μετάπτωσης

Η θερμοκρασία ναλώδους μετάπτωσης ορίζεται ως μια περιοχή θερμοκρασιών που μια δομή θερμοσκληρυνόμενου πολυμερούς αλλάζει από μια σκληρή μορφή (κατάσταση γυαλιού) σε μια

πιο εύκαμπτη μορφή (κατάσταση «καουτσούκ»). Η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης είναι εξαιρετικά σημαντική, καθώς πραγματοποιείται δραματική αλλαγή στην απόδοση του εποξειδικού. Ως εκ τούτου, είναι ζωτικής σημασίας να κατανοηθούν οι μεταβλητές που επηρεάζουν την τιμή της θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης. Παρά το γεγονός ότι η υαλώδης μετάβαση είναι στην πραγματικότητα μία περιοχή θερμοκρασιών, συνηθίζεται να αναφέρεται μόνο ένα σημείο, αναφέροντας την τιμή T_g .^[16] Πειραματικά, μπορεί κανείς να χρησιμοποιήσει θερμομηχανική ανάλυση (*thermomechanical analysis* - *TMA*) ή θερμιδομετρία διαφορικής σάρωσης (*differential scanning calorimetry* - *DSC*) για τον προσδιορισμό των αλλαγών της T_g σε διαφορετικά στάδια υδροθερμικής γήρανσης (*hygrothermal stages*).^[37]

Στις περισσότερες εφαρμογές, το εποξειδικό χρησιμοποιείται σε θερμοκρασία πολύ χαμηλότερη από τη θερμοκρασία μετάπτωσης υάλου (T_g). Συνήθως, όταν το υλικό εκτίθεται σε υδροθερμικό περιβάλλον, η T_g μειώνεται και συνεπώς αλλάζει η θερμοκρασία λειτουργίας του υλικού. Η τροποποίηση της T_g αντικατοπτρίζει το βαθμό της πλαστικοποίησης της ρητίνης και των αλληλεπιδράσεων νερού/ρητίνης που εμφανίζονται στο υλικό. Ο προσδιορισμός των μηχανισμών που είναι υπεύθυνοι για τις αλλαγές στην T_g και η δυνατότητα πρόβλεψης της μείωσης της T_g είναι καθοριστικής σημασίας για τις εφαρμογές υλικών και τον μηχανικό σχεδιασμό. Οι εποξειδικές ρητίνες δεν βρίσκονται σε θερμοδυναμική ισορροπία σε θερμοκρασίες κάτω από την T_g . Ως αποτέλεσμα της πολυπλοκότητας των εποξειδικών συστημάτων, οι συζητήσεις σχετικά με τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ ύδατος και εποξειδικών συστημάτων σε μοριακό επίπεδο παραμένουν μάλλον περιορισμένες και η επιστημονική συναίνεση λείπει.^[4]



Σχήμα 1.6: Η μεταβολή της θερμοκρασίας ναλώδους μετάπτωσης T_g συναρτήσει του χρόνου έκθεσης, για τρία διαφορετικά συστήματα εποξειδικών ρητινών: (i) μονομερές TGDDM (tetraglycidyl-4, 4'-diaminodiphenyl methane) με σκληρυντή DDS (4,4'-diaminodiphenyl sulfone), (ii) μονομερές DGEBA (diglycidyl ether of bisphenol-A) με σκληρυντή mPDA (metaphenylene diamine) και (iii) Fiberite 934 (εποξειδικό σύστημα με ρητίνη TGDDM). Τα δείγματα βυθίστηκαν σε νερό στους 90 °C για 1530 ώρες. Το πάνω σχήμα παρουσιάζει τα αντίστοιχα προφίλ απορρόφησης νερού στην ίδια θερμοκρασία. ^[31]

1.14.5 Αντιστρεψιμότητα φαινομένου

Οι Xiao και Shanahan ^[6], μελέτησαν την αντιστρεψιμότητα του φαινομένου της απορρόφησης νερού και της διόγκωσης της ρητίνης. Για να μελετήσουν την αντιστρεψιμότητα στην απορρόφηση νερού και τη διόγκωση κατά τη διάρκεια της υγροθερμικής γήρανσης, τοποθετήθηκαν δοκίμια σε νερό, στους 50, 70 και 90°C, τα οποία αφαιρέθηκαν από το νερό αφού το βάρος τους έφτασε σε μία ασυμπτωτική τελική τιμή. Στεγνώθηκαν στην αρχική θερμοκρασία γήρανσής τους και έπειτα ξηράνθηκαν περαιτέρω στους 70 και 90°C (ανάλογα με το δοκίμιο). Οι αλλαγές στο βάρος και στον όγκο καταγράφηκαν κατά την περίοδο ξήρανσης. Αυτό που φανέρωσαν τα πειράματά τους ήταν ότι η απορροφούμενη ποσότητα νερού και η διόγκωση που παρατηρήθηκαν κατά τη γήρανση ήταν μόνο μερικώς αντιστρέψιμα φαινόμενα, γεγονός που υποδηλώνει την παρουσία χημικά προσδεδεμένου νερού. Επίσης, σημειώθηκε μία αύξηση στον όγκο μετά από μακροχρόνια ξήρανση, με την αντιστρεπτή διόγκωση να αυξάνεται με την θερμοκρασία γήρανσης. Αυτά τα αποτελέσματα, υποδηλώνουν μη αντιστρεπτή υποβάθμιση του υλικού μετά τη γήρανση. Επιπλέον, παρατήρησαν ότι για να εκροφηθεί όλο το ροφούμενο νερό, απαιτείται ακόμα υψηλότερη θερμοκρασία, άλλο ένα γεγονός που υποδηλώνει ότι κάποιες δραστικές ομάδες στη ρητίνη μπορούν να κάνουν πολύ ισχυρές αλληλεπιδράσεις με το νερό. Τα παραπάνω αποτελέσματα φαίνεται να έρχονται σε συμφωνία και με ευρήματα άλλων ερευνητικών ομάδων. [4][7][31][36]

1.12 Αντι-πλαστικοποίηση

Οι δυσμενείς επιδράσεις της υγρασίας οφείλονται κατά κύριο λόγο στην πλαστικοποίηση (*plasticization*), τη σχάση της αλυσίδας του πολυμερούς λόγω της διαδικασίας υδρόλυσης (*polymer chain scission because of the hydrolysis process*) και την εμφάνιση των μικροκενών (*microvoids*) στο πολυμερές ^[16]. Ο μηχανισμός και η δυναμική της πρόσληψης νερού αποτέλεσαν το επίκεντρο αρκετών μελετών. Οι Soles κ.ά. ^[10] μελέτησαν την αλληλένδετη φύση των κρίσιμων μοριακών χαρακτηριστικών της μεταφοράς υγρασίας σε εποξειδικές ρητίνες που έχουν σκληρυνθεί με αμίνες, καθώς και το ρόλο της τοπολογίας του δικτύου στη διαδικασία μεταφοράς. Συγκεκριμένα, συζήτησαν την επίδραση των μικροκενών (*hole volumes*) στο εσωτερικό του εποξειδικού συστήματος, στη μέγιστη απορρόφηση υγρασίας, καθώς και το ρόλο της αλληλεπίδρασης της πολικότητας και της αλληλεπίδρασης του νερού με το δίκτυο. Καταλήγουν

στο συμπέρασμα ότι τα μόρια νερού τείνουν να τοποθετούνται μέσα στις οπές και θα έχουν μεγαλύτερη πρόσβαση στις πολικές θέσεις και αυτό επηρεάζει την τελική πρόσληψη νερού. Αναμένεται ότι η προσθήκη των πλαστικοποιητών στο δίκτυο πολυμερούς θα οδηγήσει στην υποβάθμιση των μηχανικών ιδιοτήτων. Ωστόσο, υπάρχουν κάποιες ενδείξεις που δείχνουν μη φυσιολογικές συμπεριφορές στις χαμηλές περιεκτικότητες ύδατος στα πολυμερή. Οι μηχανικές ιδιότητες παρουσιάζουν βελτίωση σε χαμηλές συγκεντρώσεις πλαστικοποιητή ως αποτέλεσμα του φαινομένου της αντι-πλαστικοποίησης. Πιστεύεται ότι η διαδικασία μετά τη σκλήρυνση (*post-curing process*) και η διάσπαση των δεσμών υδρογόνου συγκαταλέγονται μεταξύ των λόγων που μπορούν να συμβάλουν στη συγκεκριμένη συμπεριφορά. ^{[9][12][16][17]}

1.13 Συσσωμάτωση του νερού στις εποξειδικές ρητίνες

1.13.1 Προσεγγιστικά μοντέλα απορρόφησης νερού

Η γνώση του χαρακτήρα του δεσμού των μορίων του νερού στις εποξειδικές ρητίνες είναι το πιο σημαντικό και θεμελιώδες σημείο για την κατανόηση των υγροθερμικών επιδράσεων. Παρά τις εκτεταμένες μελέτες πάνω στο φαινόμενο της υγροθερμικής γήρανσης, ο τρόπος διάχυσης του νερού και οι σχετικοί μηχανισμοί στην εποξειδική ρητίνη δεν είναι ακόμα πλήρως κατανοητοί. Αυτό οφείλεται στο γεγονός, ότι οι επιδράσεις της υγρασίας στο εποξειδικό περιβάλλον είναι πολύ περίπλοκες. Έχουν προκύψει δύο μηχανιστικές προσεγγίσεις που χαρακτηρίζουν γενικά τη φύση του νερού στην εποξειδική ρητίνη. Η μία είναι η προσέγγιση του ελεύθερου όγκου που υποθέτει ότι το νερό διαχέεται στην εποξειδική ρητίνη και παραμένει στον ελεύθερο όγκο του υλικού. Για αυτή την προσέγγιση η σύνδεση μεταξύ των μορίων νερού και της εποξειδικής ρητίνης θεωρείται ασήμαντη. Η άλλη προσέγγιση είναι αυτή της αλληλεπίδρασης του νερού με τη ρητίνη, κατά την οποία τα μόρια του νερού συνδέονται έντονα με ορισμένες υδρόφιλες δραστικές ομάδες όπως υδροξυ- και αμινο- ομάδες της εποξειδικής ρητίνης. ^[31]

Πειραματικά αποτελέσματα ενισχύουν την τελευταία προσέγγιση, δείχνοντας ότι το απορροφημένο νερό σε χαμηλές συγκεντρώσεις εντοπίζεται έντονα σε συγκεκριμένα τμήματα ή ομάδες του πολυμερούς. ^[34] Μπορεί να συναχθεί από πολλές προχωρημένες πειραματικές μεθόδους ότι το νερό τείνει να σχηματίζει δεσμούς υδρογόνου με τις πολικές ομάδες στα

πολυμερικά δίκτυα και ότι το νερό στις εποξειδικές ρητίνες έχει διπλή φύση: το ελεύθερο νερό και το δεσμευμένο νερό. Το πρώτο εκροφείται ευκολότερα από το τελευταίο. ^[21]

Οι μοριακές προσομοιώσεις δείχνουν ότι, σε χαμηλή συγκέντρωση υγρασίας, τα μόρια του νερού επηρεάζουν τις μοριακές αλληλεπιδράσεις σχηματίζοντας ευνοϊκούς δεσμούς υδρογόνου νερού - νανοσυνθέτου (*water-nanocomposite H-bonds*) και μικρά συμπλέγματα (*small clusters*), ενώ σε υψηλές συγκεντρώσεις τα μόρια νερού σχηματίζουν κυρίως δεσμούς υδρογόνου μεταξύ τους (*water-water H-bonds*) και μεγάλα συμπλέγματα (*large cluster*). ^[17] Παλαιότερες μελέτες ^[21] επιβεβαιώνουν ότι τα δίκτυα σχηματίζουν δεσμούς υδρογόνου με τα ροφημένα μόρια νερού, τα οποία προτιμούν να εντοπίζονται κοντά σε πολικές ομάδες στο δίκτυο του πολυμερούς και τα μόρια του νερού σε υψηλότερες συγκεντρώσεις μπορούν να συσσωματώνονται μεταξύ τους. Χαρακτηριστική είναι και η συμπεριφορά του συντελεστή διάχυσης, οποίος αυξάνεται με αυξανόμενη συγκέντρωση νερού: την ίδια τάση παρουσιάζει και η μεταβολή του κλασματικού ελεύθερου όγκου, αλλά την αντίθετη η πυκνότητα. Γενικά τα αποτελέσματα των προσομοιώσεων φαίνεται να είναι σε καλή συμφωνία με τις γενικές πειραματικές παρατηρήσεις και τη θεωρία του ελεύθερου όγκου.

Οι Wu και Xu ^[21] παρατήρησαν τις εξής διαφορές σε χαμηλές και υψηλές συγκεντρώσεις νερού: (i) Όταν ροφήθηκε περισσότερο νερό, καθώς τα μόρια νερού μπορούν να συγκεντρωθούν μεταξύ τους, το πολυμερές σύστημα πλαστικοποιήθηκε, δηλαδή μειώθηκε η πυκνότητα, αυξήθηκε ο κλασματικός ελεύθερος όγκος, κάτι το οποίο επιβεβαιώθηκε περαιτέρω από την αύξηση του συντελεστή διάχυσης του νερού, και έτσι οι αλυσίδες του πολυμερικού δικτύου έγιναν πιο εύκαμπτες, γεγονός που οδήγησε στην υποβάθμιση των θερμικών και μηχανικών ιδιοτήτων του υλικού. (ii) Όταν προστέθηκε λιγότερο νερό, το πολυμερικό σύστημα αντι-πλαστικοποιήθηκε, δηλαδή, οι ιδιότητες που αναφέρονται παραπάνω παρουσίασαν αντίθετες τάσεις. Συγκεκριμένα, η αρχική αύξηση της πυκνότητας του πολυμερικού συστήματος αποδόθηκε στις ειδικές αλληλεπιδράσεις λόγω δεσμών υδρογόνου που εμπλέκονται στα συστήματα. Περαιτέρω ανάλυση έδειξε επίσης ότι το νερό προτιμούσε να εντοπίζεται κοντά σε πολικές ομάδες στα δίκτυα. Αυτή η εργασία αποτέλεσε το πρώτο βήμα για πιο εντατικές μελέτες των επιπτώσεων πλαστικοποίησης νερού στα πολυμερή δίκτυα.

1.13.2 Επίδραση βαθμού σταυροδέσμευσης στην απορρόφηση νερού

Δεδομένου ότι η μορφολογία και η χημεία του συστήματος εξαρτώνται από το βαθμό της σταυροδέσμευσης της ρητίνης, η σχετική σημασία αυτών των επιδράσεων μπορεί να εκτιμηθεί εξετάζοντας τη συμπεριφορά απορρόφησης νερού ως συνάρτηση του βαθμού σταυροδέσμευσης. Η σταυροδέσμευση σε εποξειδικά συστήματα με σκληρυντή αμίνης είναι μια θερμικά ενεργοποιημένη διαδικασία και ο βαθμός σταυροδέσμευσης μπορεί να ελεγχθεί με σκλήρυνση σε διαφορετικές θερμοκρασίες. Η σκλήρυνση σε υψηλότερες θερμοκρασίες αναμένεται να αυξήσει την πυκνότητα των σταυροδεσμών (*cross-link density*), καθώς και τον αριθμό των υδροξυλομάδων στο πολυμερές. Η ρόφηση νερού στην κατάσταση ισορροπίας (*equilibrium sorption of water*) στη ρητίνη επηρεάζεται σημαντικά από τις συνθήκες σκλήρυνσης. Μία μείωση στα ποσοστά προσρόφησης με την αύξηση της θερμοκρασίας σκλήρυνσης υποδηλώνει επίσης ότι η ρόφηση και η μεταφορά υδρατμών στην υαλώδη κατάσταση του εποξειδίου ελέγχονται κατά κύριο λόγο από μορφολογικά χαρακτηριστικά του, δηλαδή από την πυκνότητα σταυροδεσμών, παρά από την αύξηση του αριθμού πιθανών θέσεων προσρόφησης. ^[34]

Οι στερεοχημικές συνθήκες (*steric conditions*) που επιβάλλονται από το σταυροδεσμευμένο δίκτυο ενδέχεται να ευθύνονται για την έλλειψη πρόσβασης σε όλες τις θέσεις απορρόφησης. Οι μελέτες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας εποξειδικών ενώσεων καθώς και άλλων θερμοσκληρυνόμενων ρητινών έχουν δείξει ότι αυτά είναι ετερογενή συστήματα με περιοχές υψηλότερης πυκνότητας διασκορπισμένες σε μια μήτρα χαμηλότερης πυκνότητας. Αυτές οι διακυμάνσεις πυκνότητας πιστεύεται ότι προκύπτουν από διαφορές στην πυκνότητα σταυροδέσμευσης στο πολυμερές. Λεπτομερέστερη έρευνα είναι απαραίτητη για την ποσοτική συσχέτιση της διαδικασίας προσρόφησης ύδατος με τα μορφολογικά χαρακτηριστικά του εποξειδικού συστήματος. ^[34] Εντούτοις, είναι λογικό να αποδίδονται τα διαφορετικά χαρακτηριστικά ρόφησης στις μεταβολές του βαθμού σταυροσύνδεσης της ρητίνης.

Πειραματικά μπορεί να ελεγχθεί εάν μία ρητίνη προσεγγίζει την πλήρη σταυροδέσμευση μέσω των μεθόδων DSC και DMTA. Στην κατάσταση πλήρους σταυροδέσμευσης μπορεί να παρατηρηθεί η μέγιστη τιμή θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης. Επίσης, μέσω φασματοσκοπίας υπερύθρου μετασχηματισμού Fourier (FTIR), μπορεί να επιβεβαιωθεί αν υπάρχει ή όχι εναπομείνουσα ποσότητα μορίων σκληρυντή ή ελεύθερων εποξειδικών ομάδων στη

σταυροδεσμευμένη ρητίνη. ^[6] Οι Zhou και Lucas ^[31] αναφέρουν ότι για τη φασματοσκοπία υπερύθρου η χαρακτηριστική κορυφή για την εποξειδική ομάδα έχει κυματαριθμό 910 cm^{-1} .

Αποδεικνύεται ότι η επίδραση πλαστικοποίησης του ύδατος σε ένα εποξειδικό σύστημα υψηλής σταυροδέσμευσης οφείλεται σε ισχυρή αλληλεπίδραση μεταξύ του διεσπαρμένου νερού και ορισμένων ειδικών τμημάτων ή ομάδων στο πολυμερές. Οι ακριβείς θέσεις ρόφησης στις οποίες μπορεί να συνδεθεί το νερό εξακολουθούν να είναι αβέβαιες. Η ισχυρή εξάρτηση της ροφητικής συμπεριφοράς του νερού ως συνάρτηση της σταυροδέσμευσης υποδεικνύει ότι είναι επίσης σημαντικό και αναγκαίο να διαχωριστεί η διεργασία προσρόφησης σε αποτελέσματα που προκύπτουν από μορφολογική και χημική προέλευση προτού η φύση αυτής της αλληλεπίδρασης εποξυ-νερού μπορεί να γίνει πλήρως κατανοητή. ^[34]

1.13.3 Δεσμοί μεταξύ εποξειδικής ρητίνης και νερού

Το απορροφούμενο νερό, όπως αναφέρεται παραπάνω, αλληλεπιδρά με τις πολικές υδροξυλικές ομάδες και υπάρχουν δύο πιθανές διαμορφώσεις δεσμού υδρογόνου. Η πρώτη διαμόρφωση $\text{O} \cdots \text{HO}$ είναι ένας ενδομοριακός δεσμός υδρογόνου μεταξύ του υδρογόνου του υδροξυλίου και του πλησιέστερου οξυγόνου ενός αιθέρα. Η δεύτερη πιθανότητα είναι ένας δεσμός υδρογόνου μεταξύ δύο υδροξυλίων $\text{OH} \cdots \text{OH}$. ^[8] Πολλές μελέτες τόσο πειραματικές, όσο και υπολογιστικές έχουν διεξαχθεί για τη βαθύτερη κατανόηση του είδους των δεσμών που αναπτύσσονται μεταξύ των μορίων νερού και της εποξειδικής ρητίνης.

Οι Mijovic και Zhang ^[28] διερεύνησαν τις αλληλεπιδράσεις του νερού με την σταυροδεσμευμένη εποξειδική πολυμερική μήτρα χρησιμοποιώντας ευρυζωνική διηλεκτρική φασματοσκοπία χαλάρωσης (*broadband dielectric relaxation spectroscopy*) και φασματοσκοπία μετασχηματισμού Fourier (*Fourier transform near-infrared spectroscopy*) και ανέφεραν ότι τρεις πολικές ομάδες στον εποξειδικό σκελετό (υδροξυλίου, αιθέρα και αμίνες) είναι επιρρεπείς σε τρεις διαφορετικούς τύπους δεσμών υδρογόνου με τα μόρια του νερού. Μελέτησαν επίσης τα ίδια συστήματα χρησιμοποιώντας μικρής κλίμακας προσομοιώσεις MD του δικτύου και ανέφεραν το ίδιο είδος αλληλεπιδράσεων δεσμού υδρογόνου στο μοντέλο τους. ^[33] Τα αποτελέσματά τους έρχονται σε συμφωνία με τα αποτελέσματα των προσομοιώσεων των Lik-ho Tam και Lau ^[9], οι οποίοι επίσης αναφέρουν τρεις μορφές ροφημένου νερού μέσα στην εποξειδική ρητίνη. Επομένως,

η κατανομή των μορίων νερού στο πολυμερικό δίκτυο επηρεάζεται από τις πολικές αλληλεπιδράσεις με τις χαρακτηριστικές ομάδες της μήτρας και τα μή αντιδράσαντα μόρια σκληρυντή.

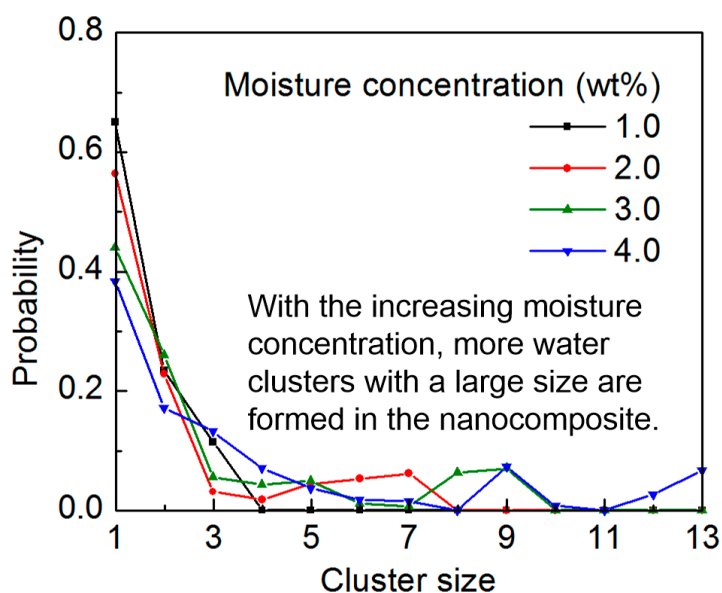
Οι Zhou και Lucas^[31], ασχολήθηκαν και αυτοί, διεξοδικά με τη φύση του απορροφηθέντος νερού και των σχετικών υδροθερμικών επιδράσεων του σε εποξειδικές ρητίνες. Εργάστηκαν πάνω σε τρία εποξειδικά συστήματα DGEBA + mPDA, TGDDM + DDS και Fiberite 934. Η μελέτη τους έδειξε ότι τα μόρια του νερού δεσμεύονται στις εποξειδικές ρητίνες μέσω σχηματισμού δεσμών υδρογόνου. Δύο τύποι δεσμευμένου νερού βρέθηκαν στις εποξειδικές ρητίνες. Οι τύποι δέσμευσης ταξινομούνται σε δύο τύπους I ή II, ανάλογα με τη διαφορά στο σύμπλεγμα δεσμών (*bond complex*) και την ενέργεια ενεργοποίησης. Η ενέργεια ενεργοποίησης του δεσμευμένου νερού Τύπου I και Τύπου II είναι 10 και 15 kcal/mol αντίστοιχα. Η σύνδεση Τύπου I αντιστοιχεί σε ένα μόριο νερού το οποίο σχηματίζει έναν μοναδικό δεσμό υδρογόνου με το δίκτυο της εποξειδικής ρητίνης. Αυτό το μόριο νερού διαθέτει χαμηλότερη ενέργεια ενεργοποίησης και είναι ευκολότερο να αφαιρεθεί από τη ρητίνη. Η σύνδεση Τύπου II είναι αποτέλεσμα ενός μορίου νερού που σχηματίζει πολλαπλούς δεσμούς υδρογόνου με το δίκτυο της ρητίνης. Αυτό το μόριο νερού, συνεπώς, διαθέτει υψηλότερη ενέργεια ενεργοποίησης και αντίστοιχα είναι πιο δύσκολο να αφαιρεθεί. Το δεσμευμένο νερό Τύπου I είναι η κυρίαρχη μορφή της συνολικής ποσότητας του απορροφημένου νερού. Η ποσότητα του δεσμευμένου νερού Τύπου II εξαρτάται έντονα από τη θερμοκρασία και το χρόνο έκθεσης. Η υψηλότερη θερμοκρασία εμβάπτισης και ο μεγαλύτερος χρόνος έκθεσης οδηγούν σε μεγαλύτερη ποσότητα δεσμευμένου νερού Τύπου II.

1.13.4 Συσσωμάτωση Νερού (Water Clustering)

Σύμφωνα με τους Lik-ho Tam και Wu^[17], περαιτέρω πληροφορίες σχετικά με τη δομή των μορίων νερού λαμβάνονται με την ποσοτικοποίηση του μεγέθους της πιθανότητας δημιουργίας (*probability of the cluster size*) συμπλόκου νερού (*water cluster*). Όταν το οξυγόνο του μορίου του νερού βρεθεί σε μία απόσταση μικρότερη από μία απόσταση αποκοπής (*cutoff distance*) των 3,5Å και επίσης υπό γωνία αποκοπής (*cutoff angle*) 50°, τα μόρια του νερού θεωρούνται ότι βρίσκονται στο ίδιο σύμπλεγμα. Η πιθανότητα μεγέθους συμπλέγματος (*probability of the cluster size*) φαίνεται στο **Σχήμα 1.5**, σε σχέση με τη συγκέντρωση υγρασίας. Θα πρέπει να αναφερθεί ότι η τεταγμένη υποδεικνύει την πιθανότητα ένα τυχαία επιλεγμένο μόριο νερού να είναι στο σύμπλεγμα ενός παρεχόμενου μεγέθους. Όταν η συγκέντρωση υγρασίας είναι χαμηλή, ένα μεγάλο

μέρος των μορίων ύδατος υπάρχει ως μονά μόρια στη δομή, με περίπου 35% αυτών να υπάρχουν ως ζεύγη. Όταν η συγκέντρωση υγρασίας αυξάνεται, τα μόρια του νερού τείνουν να σχηματίζουν συσσωματώματα (*clusters*). Η παρατήρηση του φαινομένου δημιουργίας συσσωματωμάτων (*water clustering*) σε διαφορετικές συγκεντρώσεις υγρασίας είναι σύμφωνη και με προηγούμενες παρατηρήσεις. Με την αυξανόμενη συγκέντρωση υγρασίας, περισσότερα μόρια νερού εμπλέκονται στη διαμόρφωση των μεγάλων clusters στο σύστημα.

Θα μπορούσαμε να συμπαιράνουμε με βάση τα παραπάνω ότι τα μόρια Τύπου I λειτουργούν ως πλαστικοποιητές και υποβαθμίζουν τις μηχανικές ιδιότητες του υλικού, ενώ τα μόρια Τύπου II λειτουργούν ως αντι-πλαστικοποιητές και οδηγούν σε μία δευτερη σταυροδέσμευση και άρα θα μπορούσε να ισχυριστεί κανείς ότι λειτουργούν ως σκληρυντές.



Σχήμα 1.7: Η κατανομή μεγέθους συσσωματωμάτων μορίων νερού σε σύστημα εποξειδικής μήτρας με ενίσχυση από SWCNT. Φαίνεται ότι με αυξανόμενη συγκέντρωση υγρασίας, περισσότερα μόρια νερού εμπλέκονται στον σχηματισμό μεγαλύτερων συσσωματωμάτων νερού στο σύστημα. ^[17]

1.13.5 Είδη μορίων νερού και συμπλόκων νερού (Water Molecule Types and Water Cluster Types)

Παρατηρείται ^[17] ότι ένα μεγάλο μέρος των μορίων του νερού, δεν σχηματίζει δεσμούς H με τη δομή του νανοσύνθετου άλλα και με άλλα μόρια ύδατος που υπάρχουν ως απλά μόρια νερού. Αυτά τα μεμονωμένα μόρια νερού δεν εμφανίζουν ισχυρές αλληλεπιδράσεις με τη δομή των νανοσύνθετων ούτε με άλλα μόρια νερού, και μπορούν να επηρεάσουν μόνο ασθενώς τις μηχανικές ιδιότητες του νανοσύνθετου σε διάφορες συγκεντρώσεις υγρασίας. Εν τω μεταξύ, υπάρχει ένας ορισμένος αριθμός μορίων νερού που σχηματίζουν έναν έως τρεις δεσμούς H με το νανοσύνθετο, τα οποία δεν αναπτύσσουν δεσμό H με άλλα μόρια νερού. Τα μόρια ύδατος Τύπου I που σχηματίζουν ένα δεσμό H με το νανοσύνθετο μπορούν να παρεμβαίνουν στις μοριακές αλληλεπιδράσεις που καθορίζονται από τις vdW και ηλεκτροστατικές δυνάμεις μέσα στη δομή, οδηγώντας στην πλαστικοποίηση του υλικού. Συγκριτικά, τα μόρια ύδατος Τύπου II που σχηματίζουν περισσότερους από έναν H-δεσμό με το νανοσύνθετο μπορεί αποτελεσματικά να σχηματίσουν μία γέφυρα μεταξύ των λειτουργικών ομάδων στη δομή, οδηγώντας σε μια δευτερεύουσα διαδικασία σταυροδεύσμευσης. Όταν αυξάνεται η συγκέντρωση υγρασίας, τα προστιθέμενα μόρια νερού τείνουν να σχηματίζουν τους δεσμούς H, ειδικά με άλλα υπάρχοντα μόρια νερού. Τα μόρια νερού που αλληλεπιδρούν με τους δεσμούς H σχηματίζουν σύμπλοκα νερού, τα οποία μπορούν να επηρεάσουν τις μοριακές αλληλεπιδράσεις στο εσωτερικό του συστήματος και να προκαλέσουν απόκλιση στις ιδιότητες των νανοσύνθετων υλικών. Κατά συνέπεια, αυτές οι ομάδες νερού (*water clusters*) μπορούν να ταξινομηθούν σε δύο τύπους. Μεταξύ αυτών των συσσωματωμάτων νερού, ένα μέρος των συσσωματωμάτων σχηματίζει τους δεσμούς υδρογόνου με το νανοσύνθετο (σύμπλεγμα νερού τύπου I) με έναν δεσμό H μεταξύ του νερού και του νανοσύνθετου και ένα άλλο σχηματίζει περισσότερους από έναν νανοσύνθετους δεσμούς H (σύμπλεγμα νερού τύπου II). Από τα αποτελέσματα προσομοιώσεων, παρατηρείται ότι όταν υπάρχει έλλειψη νερού, τα μόρια νερού σχηματίζουν κυρίως δεσμούς H με τις δραστικές ομάδες στη δομή, παρά με άλλα μόρια νερού. ^[17] Όπως αναφέρθηκε και παραπάνω, όταν η συγκέντρωση υγρασίας αυξάνεται, τα μόρια νερού τείνουν να σχηματίζουν μεγαλύτερο αριθμό δεσμών H με τα υπάρχοντα μόρια νερού και όχι με τη δομή νανοσύνθετων υλικών.

1.13.6 Επίδραση του νερού στη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης με βάση τον τύπο προσρόφησης του νερού

Έρευνες ^[37] έχουν αποκαλύψει ότι: i) η μεταβολή της T_g δεν εξαρτάται αποκλειστικά από την περιεκτικότητα σε νερό που απορροφάται από τις εποξειδικές ρητίνες, ii) η T_g εξαρτάται από το ιστορικό υποβάθμισης (*hygrothermal history*) των υλικών, iii) για ένα δεδομένο εποξειδικό σύστημα, χαμηλότερες τιμές T_g προέκυψαν για μεγαλύτερο χρόνο εμβάπτισης και υψηλότερη θερμοκρασία έκθεσης και (iv) τα χαρακτηριστικά αλληλεπίδρασης νερού/ρητίνης (συνδεδεμένης με νερό Τύπου I και Τύπου II) έχουν πολύ διαφορετική επίδραση στη μεταβολή της T_g . Τόσο το δεσμευμένο νερό Τύπου I όσο και το νερό Τύπου II επηρεάζουν τις διακυμάνσεις της T_g , βέβαια με διαφορετικούς τρόπους. Το δεσμευμένο νερό Τύπου I διαταράσσει την αρχική δυναμική μεταξύ των δεσμών Van der Waals και των δεσμών υδρογόνου με αποτέλεσμα την αύξηση της κινητικότητας του τμήματος της αλυσίδας. Έτσι, το δεσμευμένο νερό Τύπου I δρα ως πλαστικοποιητής και μειώνει την T_g . Αντιθέτως, το συνδεδεμένο νερό Τύπου II συνεισφέρει, συγκριτικά, σε μία αύξηση της T_g σε κορεσμένη με νερό εποξειδική ρητίνη σχηματίζοντας ένα δευτερεύον δίκτυο σταυροδέσμευσης. Οι πειραματικές τιμές T_g περικλείουν το συνδυασμένο αποτέλεσμα των δύο μηχανισμών αλληλεπίδρασης νερού-ρητίνης.

1.13.7 Διάχυση νερού στο εσωτερικό εποξειδικών ρητινών

Προς το παρόν, έχουν πραγματοποιηθεί ορισμένες θεωρητικές και πειραματικές έρευνες για τη διερεύνηση της επίδρασης της υγρασίας στην υδροθερμική γήρανση στις ιδιότητες των υλικών. Η συνήθης παρατήρηση σε αυτές τις έρευνες, είναι η διάχυση των μορίων του νερού να συνοδεύεται συχνά από τη χαλάρωση των υαλώδων πολυμερών, έτσι ώστε η απορρόφηση της υγρασίας να μπορεί να χωριστεί σε δύο στάδια.

Ανάλογα με το πώς διαταράσσεται το πολυμερικό δίκτυο από το διεισδύον μόριο, μπορούν να παρατηρηθούν δύο κατηγορίες απορροφητικής συμπεριφοράς. Η μία κατηγορία είναι η διάχυση Fick. Το πολυμερικό δίκτυο μπορεί να κάνει μικρές αλλαγές στη μοριακή δομή του, μόνο για να φθάσει σε ισορροπία για μια μικρή διαταραχή, όπως χαμηλή συγκέντρωση υγρασίας ή θερμοκρασίας. Τότε, πολύ σύντομοι χρόνοι χαλάρωσης μπορεί να είναι αρκετοί για να ολοκληρωθούν οι τοπικές μοριακές κινήσεις και η διάχυση Fick πάντα υπερισχύει επειδή η χρονική κλίμακα της μοριακής αναδιάταξης (*molecular arrangement*) είναι πολύ μικρότερη από

αυτή της διάχυσης. Αντίθετα, υπάρχει ένας άλλος τύπος διάχυσης, που δεν ακολουθεί το μοντέλο του Fick. Σε αυτή την περίπτωση, το πολυμερικό δίκτυο μπορεί να διαταραχθεί σοβαρά από μία εξωτερική διαταραχή, όπως υψηλή συγκέντρωση υγρασίας και θερμοκρασίας. Έτσι, παρατηρούνται μεγάλες αναδιατάξεις των τμηματικών διαμορφώσεων της ρητίνης, προκειμένου να επιτευχθεί ισορροπία και πάλι, δηλαδή, τα τμήματα της αλυσίδας μπορεί να πρέπει να ταξιδεύουν σε μεγαλύτερες αποστάσεις οι οποίες χαρακτηρίζονται από μεγάλους χρόνους χαλάρωσης. Εάν ο ρυθμός μεταβολής της συγκέντρωσης σε ένα στοιχείο όγκου είναι μεγάλος, τότε το πολυμερικό δίκτυο μπορεί να μην είναι σε θέση να φθάσει σε διαμορφώσεις σε ισορροπία με την παρουσία του διεισδυτικού. Έτσι, η διεργασία μεταφοράς μάζας δεν θα είναι ελεύθερη από ιξωδοελαστικές επιδράσεις και θα λάβει χώρα μη Fickian διάχυση.^[7] Και σε άλλες μελέτες έχει αναφερθεί ότι η απορρόφηση νερού σε εποξειδικά υλικά, με βάση το DGEBA, παρουσιάζει Fickian συμπεριφορά, όπου η αύξηση του βάρους, δηλαδή η περιεκτικότητα σε υγρασία, στην εποξειδική δομή αυξάνεται με τη διάρκεια παραμονής της ρητίνης σε συνθήκες υγρασίας (τετραγωνική ρίζα του χρόνου) αρχικά, και έπειτα το σύστημα καθίσταται κορεσμένο μετά από ένα χρονικό διάστημα που ποικίλλει από 20 έως 63 ημέρες.^[9]

Επομένως, το αναμενόμενο για παρόμοια εποξειδικά συστήματα είναι η απορρόφηση υγρασίας να χωρίζεται σε δύο στάδια. Στο πρώτο στάδιο ακολουθεί Fickian διάχυση, ενώ το δεύτερο στάδιο ακολουθεί διάχυση άλλου τύπου, κατά την οποία ο συντελεστής διάχυσης μειώνεται με το χρόνο. Άρα, η πρόσληψη υγρασίας αρχικά αυξάνει γραμμικά σε σχέση με την τετραγωνική ρίζα του χρόνου (\sqrt{t}), και μετά φτάνει σε ένα πλατό. Στην αρχική γραμμική περιοχή, η διάχυση (*diffusivity*) είναι σταθερή και η διάχυση του νερού ακολουθεί το νόμο του Fick σε χαμηλές συγκεντρώσεις υγρασίας. Η συμπεριφορά μη-Fickian διάχυσης καθίσταται ολοένα και πιο προφανής καθώς η συγκέντρωση της υγρασίας αυξάνεται.^[7]

Από αυτή τη συμπεριφορά μπορεί να γίνει κατανοητό ότι υπάρχει μεγαλύτερο κλάσμα ελεύθερου νερού με ασθενέστερη ή μηδενική σύνδεση με το πολυμερικό δίκτυο σε υψηλότερη συγκέντρωση νερού όπως υποδεικνύεται από πολλά πειράματα και όπως έχει αναφερθεί παραπάνω. Οι Wu και Xu^[21] αναφέρουν ότι, εκτός από τη συγκέντρωση του νερού, τα σχηματιζόμενα συσσωματώματα νερού (*water clusters*) μπορούν επίσης να επηρεάσουν τους συντελεστές διάχυσης στο δίκτυο του πολυμερούς. Βέβαια, τονίζουν ότι το σύστημα μελέτης τους παρουσιάζει ισχυρή πολικότητα, και έτσι τα σχηματιζόμενα συσσωματώματα νερού δεν μπορούν

να είναι πολύ μεγάλα, ώστε να επηρεάσουν σημαντικά τους συντελεστές διάχυσης. Το σύνθηδες γενικότερα είναι, η πλειοψηφία των απορροφούμενων μορίων νερού να βρίσκεται στο δίκτυο με τη μορφή απομονωμένων μορίων (*single molecules*) όπως επισημαίνουν και οι Mijovic και Zhang. [28]

Μέσω προσομοιώσεων, η διάχυση των μορίων του νερού προσδιορίζεται με εξέταση της μέσης τετραγωνικής μετατόπισής τους (*mean squared displacement – MSD*) και έχει παρατηρηθεί, ότι με την αυξανόμενη συγκέντρωση, η διάχυση των μορίων του νερού εντός της δομής είναι περιορισμένη, κάτι που συμβαίνει επειδή όλο και περισσότερα μόρια νερού εμπλέκονται στις αλληλεπιδράσεις δεσμού υδρογόνου, είτε με άλλα μόρια νερού, είτε με τις λειτουργικές ομάδες και η δυναμική των μορίων του νερού φθάνει σε μια κατάσταση ισορροπίας. [17]

1.13.8 Επίδραση υδροθερμικών κύκλων στην απορροφητικότητα της ρητίνης

Μπορεί εύκολα να φανεί ότι τόσο η εκρόφιση όσο και η επαναρόφιση (*resorption*) είναι ταχύτερες από τη ρόφιση. Επίσης, μέσω πειραματικών μελετών [7], φαίνεται ότι οι διαφορές μεταξύ των πειραματικών δεδομένων και των αναλυτικών καμπύλων μειώνονται με το ιστορικό της υγρασίας (*hygrothermal history*), δηλαδή, η συμπεριφορά απορρόφησης σε δύο στάδια γίνεται λιγότερο διακριτή με την αύξηση των υδροθερμικών κύκλων. Το γεγονός ότι η επαναπορρόφιση είναι ταχύτερη από τη ρόφιση δείχνει σαφώς ότι υπάρχει μεταβολή των ιδιοτήτων του υλικού μετά από έναν κύκλο ρόφησης-εκρόφησης (*sorption -desorption*). Επιπλέον, πρέπει να σημειωθεί ότι όχι μόνο η διαδικασία επαναρόφησης είναι ταχύτερη από τη διαδικασία της προσρόφησης, αλλά και η περιεκτικότητα σε νερό ισορροπίας της διαδικασίας επαναπορρόφησης αναμένεται να είναι μεγαλύτερη από αυτή της διαδικασίας προσρόφησης. Γενικά, η αύξηση του ελεύθερου όγκου στην πολυμερική μήτρα θα ενισχύσει τη διαλυτότητα του διεισδυτικού σε αυτήν και έχει αναφερθεί στην πραγματικότητα ότι η διείσδυση της υγρασίας στο πολυμερές θα αυξήσει τον ελεύθερο όγκο μέσω του φαινομένου της διόγκωσης (*swelling effect*). Επομένως, η ρόφιση υγρασίας, η εκρόφιση και η διαδικασία επαναρόφησης αυξάνουν τον ελεύθερο όγκο του εποξειδικού συστήματος. Έτσι, η περιεκτικότητα σε υγρασία ισορροπίας αυξάνεται με την υδροθερμική γήρανση και τους υδροθερμικούς κύκλους.

1.13.9 Κινητικά μοντέλα διάχυσης

Η διάχυση του νερού μέσα στο πολυμερές και η κινητική του είναι προφανώς εγγενώς συνδεδεμένες με τη διαδικασία υποβάθμισης. Διάφορα μοντέλα έχουν προταθεί για να περιγράψουν την κινητική της διάχυσης του νερού. Οι περισσότερες ευνοούμενες προσεγγίσεις αποτελούν αυτές που βασίζονται στον νόμο του Fick και το μοντέλο δύο φάσεων του Langmuir. Ωστόσο, δεν υπάρχει καθολικό μοντέλο για την κάλυψη όλων των τύπων διάχυσης του νερού. Στις περισσότερες περιπτώσεις, κάθε μοντέλο θεωρείται ότι σχετίζεται μόνο με ένα συγκεκριμένο υλικό κάτω από ένα συγκεκριμένο σύνολο συνθηκών. Αυτό πιστεύεται ότι οφείλεται στην πολυπλοκότητα των μοριακών αλληλεπιδράσεων μεταξύ ύδατος και ρητίνης. ^[6]

Η κλασσική προσέγγιση του Fick έχει χρησιμοποιηθεί συχνά για να εξηγήσει την πρόσληψη νερού από εποξειδικές ρητίνες, αλλά αυτό δεν είναι πάντα επαρκές. Σε μία κλασσική δημοσίευση των Carter και Kibler ^[38], που χρονολογείται από το 1978, αναπτύχθηκε το λεγόμενο μοντέλο διάχυσης Langmuir (λόγω της ομοιότητάς του με την προσρόφηση Langmuir). Όταν η αύξηση της μάζας αντιπροσωπεύεται ως συνάρτηση της τετραγωνικής ρίζας του χρόνου γήρανσης, το αρχικό γραμμικό τμήμα της καμπύλης, που περιγράφεται με επιτυχία από την προσέγγιση Fick (σταθερός συντελεστής διάχυσης), μετασχηματίζεται σε μεταγενέστερους χρόνους σε ένα ουσιαστικά γραμμικό τμήμα χαμηλότερης, αλλά μη – μηδενικής κλίσης.

Οι Carter και Kibler πρότειναν ένα μοντέλο το οποίο περιλάμβανε δεσμευμένο νερό και κινητό (ελεύθερο), με γ (αντίστοιχα β) την πιθανότητα ανά μονάδα χρόνου (σε s^{-1}) για τα ελεύθερα (αντίστοιχα δεσμευμένα) μόρια να γίνουν δεσμευμένα (αντίστοιχα ελεύθερα). Θεωρώντας $n(t)$ κινητά μόρια νερού και $N(t)$ δεσμευμένα μόρια νερού ανά μονάδα όγκου σε χρόνο t , σε ισορροπία (∞) έχουμε:

$$\gamma n_{\infty} = \beta N_{\infty} \quad (1.7)$$

Το μοντέλο έχει χρησιμοποιηθεί με κάποια επιτυχία κατά καιρούς. Έχουν πραγματοποιηθεί αρκετές μελέτες για την αποσαφήνιση της ύπαρξης και της μορφής των δεσμευμένων και ελευθέρων μορίων νερού σε εποξειδικά, όπως εξετάστηκαν εν μέρει από τους Feng κ.ά. ^[39], οι οποίοι χρησιμοποίησαν οι ίδιοι την υπέρυθρη φασματοσκοπία ως κύρια πειραματική τεχνική σε

μια προσπάθεια διαφοροποίησης μεταξύ των δύο «τύπων». Έχουν γίνει διάφορες προτάσεις σχετικά με αυτή τη διπλή απορρόφηση (*dual-sorption*), για παράδειγμα, τα κενά εντός του πολυμερούς, οι δεσμοί υδρογόνου και η ετερογενής μορφολογία. Ωστόσο, η βιβλιογραφία συχνά προτείνει απλοϊκές ή, από την άλλη, σύνθετες ερμηνείες, μερικές φορές με περιορισμένη συμφωνία μεταξύ πειραματικών δεδομένων και μοντέλων. Ένα άλλο πρόβλημα είναι ότι η γήρανση συμβαίνει συχνά σε σχετικά σύντομες περιόδους και σε υγρές ατμόσφαιρες, και όχι με εμβάπτιση, αφήνοντας κάποιες αμφιβολίες ως προς την τελική ισορροπία. ^[36]

Τυπικές πειραματικές τεχνικές οι οποίες χρησιμοποιούνται για τη διερεύνηση της κινητικής του φαινομένου είναι κλασική βαρυμετρική ανάλυση και η φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού (NMR) σε πολυμερή τα οποία έχουν υποστεί γήρανση σε ποικίλους βαθμούς. Σύμφωνα με τους Porineau κ.ά. ^[36], χρησιμοποιώντας μια εποξειδική ρητίνη ικανή για σχετικά μεγάλη απορρόφηση νερού και πραγματοποιώντας μακροχρόνια εμβάπτιση, μπορούν να ληφθούν καλά πειραματικά στοιχεία που υποστηρίζουν το μαθηματικό μοντέλο Carter και Kiblers, συνοδευόμενα από εύλογες εξηγήσεις, που παρέχονται από τα δεδομένα NMR, της βασικής φυσικοχημείας πίσω από τους δύο τύπους νερού.

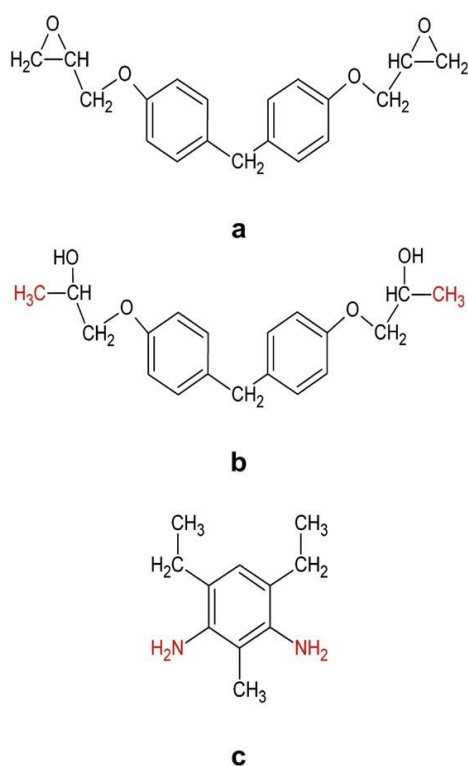
Οι Porineau κ.ά. ^[36], συνοψίζουν τη διαδικασία απορρόφησης του νερού σε σύστημα εποξειδικής ρητίνης, σε τέσσερα στάδια:

1. Στην αρχή της ρόφησης, το μοριακό νερό με ισχυρές αλληλεπιδράσεις διαχέεται στο πολυμερές. Αυτά είναι μεμονωμένα μόρια (*solo*) και επομένως αρκετά «ελεύθερα» ή «κινητά».
2. Μετά από ένα δεδομένο χρόνο ρόφησης (ανάλογα με τη θερμοκρασία), οι θέσεις αλληλεπίδρασης για το μοριακό νερό γίνονται κορεσμένες: η ρόφηση φθάνει σε οιονεί ισορροπία.
3. Η απορρόφηση του νερού ξαναρχίζει, αλλά τα μόρια του νερού μπορούν να παραμείνουν μόνο στα μικροκενά και να σχηματίζουν συσσωματώματα. Αυτά τα συσσωματώματα είναι μεγάλα, αδρανειακά και συνεπώς, δεσμευμένα.
4. Η ρόφηση του νερού φτάνει σε μια πραγματική ισορροπία όταν γεμίζονται όλα τα μικροκενά.

ΕΝΟΤΗΤΑ Β: ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ

2.1 Σύστημα μελέτης

Στην παρούσα εργασία, το υπό μελέτη σύστημα αποτελείται από 64 μονομερή EPON-862 (*diglycidyl ether of bisphenol F - DGEBF*) και 32 μόρια DETDA (*Diethyltoluenediamine*), όπου τα τελευταία λειτουργούν ως παράγοντες σκλήρυνσης. Στις Εικόνες 2.1a και 2.1c παρουσιάζονται τα μονομερή των αντιδραστηρίων και στην **Εικόνα 2.1b** φαίνεται η ενεργοποιημένη μορφή του μονομερούς EPON-862.



Εικόνα 2.1: a) Μονομερές EPON-862, b) Ενεργοποιημένη μορφή EPON-862, c) Σκληρυντής DETDA.^[11]

Σύμφωνα με την προηγούμενη εργασία των Li και Strachan^[11], για την προσομοίωση της διεργασίας πολυμερισμού και σταυροδέσμευσης, οι πιθανές θέσεις αντίδρασης στην εποξειδική ρητίνη ενεργοποιούνται με ενυδάτωση των ατόμων οξυγόνου της εποξειδικής ομάδας στα άκρα του μορίου (βλ. **Εικόνα 2.1b**). Κάθε μία από τις ομάδες αμίνης στο DETDA μπορεί να αντιδράσει με δύο εποξειδικά μόρια: η αρχική αντίδραση μετατρέπει μία πρωτοταγή αμίνη σε μία δευτεροταγή και η επακόλουθη αντίδραση οδηγεί σε μία τριτοταγή αμίνη. Η ενέργεια

ενεργοποίησης για την πρωτεύουσα αντίδραση είναι τυπικά χαμηλότερη από τη δευτερογενή. Μια διαφορά 3.7 kcal/mol ελήφθη από μετρήσεις FTIR σε ένα παρόμοιο σύστημα. Συνεπώς, ο ρυθμός της πρωταρχικής αντίδρασης μπορεί να είναι σημαντικά υψηλότερος από αυτόν της δευτερογενούς, ειδικά σε χαμηλές θερμοκρασίες αντίδρασης. ^[11] Μετά τη δημιουργία των σταυροδεσμευμένων εποξειδικών συστημάτων ($n = 71\%$ και $n = 92\%$) ακολούθησε μία διαδικασία χαλάρωσης και εξισορρόπησης και έπειτα με χρήση της πλατφόρμας MAPS προστέθηκαν 14 μόρια νερού, που αντιστοιχούν στο 1% της ξηρής μάζας της ρητίνης. Με βάση τη βιβλιογραφία, που αναφέρθηκε στην Ενότητα Α μπορεί να υποτεθεί ότι αυτή η τιμή αποτελεί το σημείο κορεσμού για την ρητίνη με βαθμό σταυροδέσμευσης 92%, αλλά όχι για την ρητίνη με βαθμό 71%, στην οποία το σημείο κορεσμού θα μπορούσε να φτάσει έως και το 4%, κάτι το οποίο έχει συμβεί σε προηγούμενες εργασίες ^[17]. Τα συστήματα μελετήθηκαν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος 298,15 K σε πίεση 1 atm. Δημιουργήθηκαν τρεις διαφορετικές απεικονίσεις για κάθε εξεταζόμενο βαθμό σταυροδέσμευσης, σε καθεμία από τις οποίες τα μόρια νερού τοποθετήθηκαν σε τυχαίες, αλλά διαφορετικές θέσεις κάθε φορά.

2.2 Μέθοδος κατασκευής υγρού μίγματος μονομερών και τυχαίας τοποθέτησης μορίων νερού

Παρά το γεγονός ότι η παρούσα εργασία πραγματεύεται τη μελέτη των μηχανικών ιδιοτήτων εποξειδικών ρητινών παρουσία νερού και δεν συμπεριλάμβανε την εκ νέου κατασκευή απεικονίσεων αλλά βασίστηκε σε ήδη υπάρχουσες ^[14], κρίνεται απαραίτητη μία σύντομη αναφορά στη διαδικασία κατασκευής των αρχικών απεικονίσεων.

Στην παρούσα εργασία, η αρχικές μικροδομές των εποξειδικών πολυμερών με βαθμό σταυροδέσμευσης 71% και 92%, καθώς και οι μικροδομές που περιείχαν 14 μόρια νερού κατασκευάστηκαν με χρήση της πλατφόρμας πολλαπλών κλιμάκων MAPS (*Materials and Process Simulation*), σχεδιασμένη από την εταιρεία Scienomics ^[40]. Το MAPS επιτρέπει σε μηχανικούς και επιστήμονες να «κατασκευάζουν» ρεαλιστικά μοντέλα από κάθε είδος υλικού, να πραγματοποιούν προσομοιώσεις ποικίλων ιδιοτήτων και διεργασιών χρησιμοποιώντας μηχανές προσομοίωσης και να αναλύουν σημαντικές ιδιότητες για την πρόβλεψη και παρακολούθηση της συμπεριφοράς υλικών υπό διαφορετικές συνθήκες. Η κατασκευή των αρχικών πολυμερικών δομών EPON-862/DETDA με αναλογία 2:1 και η τυχαία τοποθέτηση των 14 μορίων νερού σε

αυτά πραγματοποιήθηκε με βάση τη μεθοδολογία του «τυχαίου περιπάτου» (*self-avoiding random walk method*) των Theodorou και Suter ^[41], μέσω του προγράμματος Amorphous Builder, το οποίο περιλαμβάνεται στο MAPS. Το μήκος των πλευρών του μοναδιαίου κελιού σε αυτή τη μελέτη ήταν 35.883 Å. Στα μοντέλα των άμορφων ξηρών πολυμερικών δικτύων, υπάρχουν 3744 άτομα. Σε αυτά τα μοντέλα προσθέτονται 14 μόρια νερού. Η αρχική πυκνότητα του συστήματος είναι 1 g/cm³ και οι αλληλεπιδράσεις περιγράφονται μέσω του πεδίου δυνάμεων DREIDING ^[15]. Περιοδικές οριακές συνθήκες (*periodic boundary conditions*) επιβάλλονται στο μοναδιαίο κυβικό κελί (*unit cell*) προκειμένου να εξαλειφθούν οι επιφανειακές επιδράσεις. Έτσι, το μοναδιαίο κελί εμφανίζεται να περιβάλλεται από όλες τις πλευρές από τα ίδια τα αντίγραφα του, σχηματίζοντας έτσι ένα άπειρο τρισδιάστατο δίκτυο.

Οι Theodorou και Suter ^[41], ανέπτυξαν ένα ποσοτικό υπολογιστικό μοντέλο μοριακής δομής (*quantitative computer model of molecular structure*) σε ένα άμορφο πολυμερές (ατακτικό πολυπροπυλένιο) κάτω από τη θερμοκρασία σχηματισμού υάλου. Με αυτό τον τρόπο κατάφεραν να δημιουργήσουν αρχικές απεικονίσεις, οι οποίες χρησιμοποιήθηκαν ως σημείο εκκίνησης, για την πρόβλεψη των δομικών και θερμοδυναμικών ιδιοτήτων του πολυμερούς. Με βάση αυτό το μοντέλο δημιουργήθηκαν εδώ οι αρχικές απεικονίσεις ^[14] του μίγματος μονομερών και ακολούθησε η σταυροδέσμευση με τον αλγόριθμο Li και Strachan. Στη μέθοδο Theodorou-Suter το μοντέλο που ικανοποιεί τις συνθήκες λεπτομερής μηχανικής ισορροπίας ^[41] μπορεί να επιτευχθεί μόνο με μια επαναληπτική διαδικασία που ξεκινά με μια κατάλληλα επιλεγμένη αρχική απεικόνιση (*initial guess*). Επομένως, μπορούν να εντοπιστούν δύο στάδια στην εξέλιξη μιας ρεαλιστικής κατασκευής ενός τέτοιου μοντέλου: (i) η δημιουργία μιας αρχικής δομής (*initial guess structure*), και (ii) η «χαλάρωση» (*relaxation*) αυτής της δομής σε μια κατάσταση ελάχιστης δυναμικής ενέργειας.

2.3 Βαθμός Σταυροδέσμευσης

Σε αυτή τη μελέτη, μελετάται όπως αναφέρθηκε παραπάνω το σύστημα EPON-862/DETDA σε δύο διαφορετικούς βαθμούς σταυροδέσμευσης $n = 71\%$ και $n = 92\%$, υπό θερμοκρασία περιβάλλοντος (298,15 K). Για να εξακριβωθεί ο βαθμός σταυροδέσμευσης των ήδη υπαρχόντων σκληρυμένων εποξειδικών μοντέλων ακολουθήθηκε η μεθοδολογία, που προτείνεται στην

προηγούμενη εργασία ^[14]. Ο βαθμός σταυροδέσμευσης υπολογίζεται ως ο λόγος του αριθμού των δεσμών μεταξύ εποξειδίου και σκληρυντή (N_{E-H}^{bonds}), προς το μέγιστο αριθμό ζευγών εποξειδίου - σκληρυντή που μπορούν να αντιδράσουν. (*reactive pairs*). Ο παρανομαστής ισούται με το γινόμενο του αριθμού των ομάδων των συγκεκριμένων ειδών (N), επί τη δραστηρότητά τους (f).

$$n = \frac{N_{E-H}^{bonds}}{N_E f_E} = \frac{N_{E-H}^{bonds}}{N_H f_H} \quad (2.1)$$

Για το εξεταζόμενο σύστημα $N_E = 64$, $N_H = 32$, $f_E = 2$ και $f_H = 4$. ^[14]

Για το σύστημα με βαθμό σταυροδέσμευσης $n = 92\%$ μετρήθηκαν 118 δεσμοί, επομένως ο βαθμός σταυροδέσμευσης είναι $118/128 = 92,19\%$, άρα 92% . Για το σύστημα με βαθμό σταυροδέσμευσης $n = 71\%$ μετρήθηκαν 91 δεσμοί, επομένως ο βαθμός σταυροδέσμευσης είναι $91/128 = 71,09\%$, άρα 71% . Σύμφωνα με την ονοματολογία που ορίζουν οι Mayo κ.ά., για το πεδίο δυνάμεων DREIDING, οι δεσμοί που ψάχνουμε είναι N_R με C_3 . ^[15]

2.4 Σταυροδέσμευση ξηρών συστημάτων

Η πραγματική διαδικασία σταυροδέσμευσης δεν μπορεί να ακολουθηθεί στο σύνολό της μέσω της μεθόδου της μοριακής δυναμικής, λόγω του τεράστιου χρόνου που θα χρειαζόταν για την προσομοίωση των περίπλοκων χημικών και τοπολογικών αλλαγών που συνεπάγεται. Για τη δημιουργία των υπολογιστικών δοκιμίων που μελετήθηκαν σ' αυτήν την εργασία, χρησιμοποιήθηκε ο αλγόριθμος των Li και Strachan ^[11], μέσω του οποίου γίνεται προσπάθεια μίμησης της διαδικασίας σταυροδέσμευσης, κατά υπολογιστικά εφικτό τρόπο, ακολουθώντας όμως τη χημεία της σταυροδέσμευσης. Επομένως, με εφαρμογή αυτού του διαθέσιμου αλγορίθμου, σε προηγούμενη εργασία ^[14], τα δείγματα προσομοιώθηκαν μέσω του πακέτου MAPS ^[30]. Τονίζεται ότι ατομιστικές προσεγγίσεις που περιλαμβάνουν σχετικά μικρά σε μέγεθος συστήματα, όπως αυτά που εξετάστηκαν προηγουμένως ^[14], δεν μπορούν να αναπαραστήσουν επαρκώς τα δομικά χαρακτηριστικά μακράς εμβέλειας και τα ιδιαίτερα τοπολογικά χαρακτηριστικά του δικτύου μίας εποξειδικής ρητίνης, για αυτό το λόγο τα παραπάνω είναι πολύ ευαίσθητα στις επιδράσεις του μεγέθους του συστήματος. Βέβαια, το γεγονός ότι κατά κύριο λόγο η μελέτη στην αναφορά ^[14] εστιάσθηκε σε ιδιότητες οι οποίες εξαρτώνται από την "τοπική δομή"

(*local structure*), του εποξειδικού δικτύου, έδωσε τη δυνατότητα στους συγγραφείς να χρησιμοποιήσουν τον αλγόριθμο των Li και Strachan ^[11], ενώ παράλληλα προσπάθησαν να επαληθεύσουν τα αποτελέσματά τους, μέσω σύγκρισης με πειραματικά δεδομένα από τη βιβλιογραφία. Στην παρούσα εργασία, με σκοπό την επαλήθευση των αποτελεσμάτων και για την επιβεβαίωση ότι τα αποτελέσματα βρίσκονται εντός στατιστικού σφάλματος, για τους δύο εξεταζόμενους βαθμούς σταυροδέσμησης (71% και 92%) εξετάζονται 3 διαφορετικές απεικονίσεις, όπου για κάθε απεικόνιση τα μόρια του νερού έχουν τοποθετηθεί σε διαφορετικές τυχαίες θέσεις, μέσω του λογισμικού πακέτου MAPS, έτσι ώστε να μπορέσει να εξαχθεί ένας στατιστικός μέσος όρος, για κάθε κατάσταση.

Η διαδικασία σταυροδέσμησης, που ακολουθήθηκε στην προηγούμενη εργασία ^[14], περιλαμβάνει έναν αριθμό διαδικαστικών βημάτων εξισορρόπησης μέσω προσομοιώσεων MD και ελαχιστοποιήσεων ενέργειας με το πεδίο δυνάμεων DREIDING ^[15], καθώς και απόπειρες σταυροδέσμησης που επικαλούνται ορισμένα γεωμετρικά κριτήρια που αναφέρονται λεπτομερώς από τους Li και Strachan ^[11].

2.5 Εξισορρόπηση πριν από την χημική αντίδραση

Μετά τη στοίβαξη (*packing*) του επιθυμητού αριθμού μονομερών ρητίνης και σκληρυντή σε ένα τρισδιάστατο περιοδικά επαναλαμβανόμενο κελί προσομοίωσης, το σύστημα εξισορροπήθηκε (*pre-chemistry equilibration*) χρησιμοποιώντας ισοθερμικές και ισοχωρικές (κανονικό στατιστικό σύνολο NVT) προσομοιώσεις MD για 50 ps, ακολουθούμενες από ισόθερμη, ισοβαρική εξισορρόπηση (NPT) επί 400 ps υπό ατμοσφαιρική πίεση, έτσι ώστε το υγρό να φτάσει στην πυκνότητα ισορροπίας του.

Μετά από αυτό, ξεκίνησαν οι διαδικασίες πολυμερισμού και σταυροδέσμησης, με μία προσέγγιση πολλαπλών σταδίων (*multi step bond criterion approach*). Η απόσταση αποκοπής (*cutoff distance*) που χρησιμοποιείται, έτσι ώστε να συνδεθούν τα κέντρα σταυροδέσμησης των EPON-862 (άτομα άνθρακα) με αυτά των DETDA (άτομα αζώτου) είναι 5,64 Å, η οποία είναι 4 φορές μεγαλύτερη από το πραγματικό μήκος δεσμού μεταξύ άνθρακα και αζώτου σε κατάσταση ισορροπίας. Για μεγαλύτερη αποτελεσματικότητα, ο χώρος μεταξύ των κέντρων των

δεσμευομένων ατόμων χωρίζεται σε τρεις περιοχές. Κάθε φορά που σχηματίζεται ένας νέος δεσμός, λαμβάνει χώρα μια αναπροσαρμογή των φορτίων, ακολουθούμενη από μια διαδικασία βαθμιαίας χαλάρωσης πέντε βαθμίδων που διεξάγεται εντός μίας προσομοίωσης MD των 50 ps προκειμένου να χαλαρώσουν οι αποστάσεις των δεσμών. ^{[11][14]} Παρακάτω, οι διαδικασίες παρουσιάζονται αναλυτικά.

2.6 Διαδικασία πολυμερισμού και σταυροδέσμευσης

Αφού το μοντέλο του συστήματος εξισορροπήθηκε πλήρως, ξεκίνησαν οι διαδικασίες πολυμερισμού και σταυροδέσμευσης, με μία προσέγγιση πολλαπλών σταδίων (*multi step bond criterion approach*). Ο πολυμερισμός και η σταυροδέσμευση προσομοιώθηκαν με την περιοδική εκτέλεση χημικών αντιδράσεων μεταξύ των αντιδρώντων ατόμων κατά τη διάρκεια μίας προσομοίωσης MD. Οι χημικές αντιδράσεις εκτελούνται σταδιακά χρησιμοποιώντας ένα κριτήριο που βασίζεται σε ατομικές αποστάσεις και στον τύπο της χημικής αντίδρασης ^[11]. Η απόσταση μεταξύ όλων των ζευγών των αντιδραστικών ατόμων C-N υπολογίζεται και δημιουργούνται νέοι δεσμοί μεταξύ όλων εκείνων που εμπίπτουν σε μια προκαθορισμένη απόσταση αποκοπής (*cutoff distance*). Αυτή η απόσταση είναι 5.64 Å, και είναι 4 φορές μεγαλύτερη από το πραγματικό μήκος δεσμού C-N μεταξύ άνθρακα και αζώτου σε κατάσταση ισορροπίας. ^[42] Αφού προσδιοριστούν όλοι οι νέοι δεσμοί, δημιουργούνται όλοι οι νέοι πρόσθετοι ομοιοπολικοί όροι: γωνίες (*angles*), στρέψεις (*torsions*) και στρεβλώσεις (*improper torsions*) και αφαιρούνται τα άτομα υδρογόνου από τα αντιδρώντα άτομα C και N. Κάθε φορά που σχηματίζεται ένας νέος δεσμός, λαμβάνει χώρα μια αναπροσαρμογή των φορτίων, ακολουθούμενη από μια διαδικασία βαθμιαίας χαλάρωσης πέντε βαθμίδων που διεξάγεται εντός μίας προσομοίωσης MD των 50 ps προκειμένου να αφεθεί το σύστημα να χαλαρώσει και να εξισορροπηθεί στη νέα τοπολογία του, πριν ελεγχθούν ξανά τα αντιδρώντα ζεύγη για πιθανές νέες αντιδράσεις. Μετά από κάθε εξισορρόπηση 50 ps, αξιολογούνται οι συνθήκες τερματισμού: οι διεργασίες τελειώνουν όταν ξεπεραστεί ένα προκαθορισμένο όριο μετατροπής ή ο μέγιστος χρόνος προσομοίωσης. Εάν δεν πληρούνται οι τελικές συνθήκες, ξεκινάει ένας άλλος κύκλος χημικών αντιδράσεων. Στην πράξη, το όριο μετατροπής ορίζεται στο 100% και οι προσομοιώσεις τελειώνουν με βάση το χρόνο. ^[11]

2.7 Πραγματοποίηση Μοριακών Προσομοιώσεων μετά τη διαδικασία σταυροδέσμευσης

Οι προσομοιώσεις MD πραγματοποιήθηκαν με χρήση του λογισμικού πακέτου LAMMPS (*Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator*)^[32], ενός μαζικά παράλληλου προσομοιωτή από τα Sandia National Laboratories. Με βάση τις συστάσεις των Li και Strahan^[11], κατά τη διάρκεια των προσομοιώσεων MD, από τις οποίες υπολογίζονται οι θερμομηχανικές ιδιότητες, οι αλληλεπιδράσεις DREIDING van der Waals έχουν παραμετροποιηθεί με τις συναρτήσεις Lennard-Jones (LJ) ή Buckingham ή Dreiding-X6 (*exponential repulsion and inverse sixth power attraction, X6*), με μέγιστο σχετικό σφάλμα ίσο με 10^{-5} και αποκοπή (*cutoff*) 12 Å, μαζί με μια ακριβή περιγραφή των ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων μακράς εμβέλειας χρησιμοποιώντας τη μέθοδο pppm (*Particle–Particle Particle–Mesh*)^[43], όπως εφαρμόζεται στο LAMMPS. Ουσιαστικά, μέσω της εντολής *kspace_style* στο φάκελο εισόδου επιλέγουμε μέσω της λέξης κλειδί (*keyword*) *pppm* την επιθυμητή ακρίβεια, δηλαδή το επιθυμητό σχετικό σφάλμα στον υπολογισμό των δυνάμεων, και το θέτουμε ίσο με 10^{-5} , όπως αναφέρεται παραπάνω^[15]. Σε όλες τις προσομοιώσεις, επιβλήθηκαν 3D περιοδικές οριακές συνθήκες για την απομάκρυνση πιθανών επιφανειακών επιδράσεων.^[14]

Η θερμοκρασία (πίεση) των συστημάτων διατηρήθηκε σε μια μέση τιμή με τη χρήση του θερμοστάτη Nosé -Hoover (βαροστάτη) με ένα πραγματικό χρόνο χαλάρωσης ίσο με 100 fs (350 fs).^{[44][45]} Χρησιμοποιήθηκε ο αλγόριθμος Verlet^[46] για την επίλυση των εξισώσεων κίνησης, για βήμα ολοκλήρωσης 0,5 fs. Αρχικά, τα σταυροδεσμευμένα δείγματα προσομοιώθηκαν για 50 ns στο σύνολο *NPxPyPzT* (που υποδηλώνει σταθερό αριθμό ατόμων, σταθερή πίεση στις τρεις κατευθύνσεις *x,y,z* και θερμοκρασία), όπου οι βαροστάτες για κάθε κατεύθυνση αποζεύχθηκαν, για να αποφευχθεί η συσσώρευση ισχυρών εσωτερικών τάσεων, δεδομένου του μικρού μεγέθους των μοντέλων των συστημάτων.^[14]

2.8 Προσθήκη μορίων νερού

Για την προσθήκη των μορίων νερού, ο αριθμός τους επιλέχθηκε με βάση αποτελέσματα της βιβλιογραφίας (βλ. Ενότητα Α). Η επιλεχθείσα τιμή είναι 1% κατά βάρος ξηρής ρητίνης. Η επιλογή έγινε βάσει πειραματικών δεδομένων, τα οποία υποστηρίζουν ότι το σημείο κορεσμού βρίσκεται εντός του εύρους 1-3% κατά βάρος.^{[4][7][9][33][36]} Οι υπολογισμοί έγιναν με βάση τη

συνολική μάζα των προς εξέταση κελιών που σε κάθε περίπτωση είναι η ίδια, καθώς κάθε απεικόνιση, όπως προαναφέρθηκε, αποτελείται 64 μόρια EPON-862 και 32 μόρια DETDA. Με βάση τα παραπάνω, η συνολική μάζα του συστήματος είναι $426,58 \times 10^{-22}$ g. Με βάση, αυτό το νούμερο προστέθηκαν 14 μόρια νερού. Η προσθήκη των μορίων έγινε με χρήση του πακέτου MAPS. Τα μόρια προστέθηκαν στην ξηρή ρητίνη με επιλεχθείσα θερμοκρασία τους 450K και ακολούθησε διαδικασία χαλάρωσης, αρχικά εφαρμόζοντας το πεδίο δυνάμεων DREIDING. Μετά το στάδιο της χαλάρωσης επαναλαμβάνεται η διαδικασία, αντικαθιστώντας το πεδίο δυνάμεων με DREIDING-X6. Έπειτα ακολουθείται διαδικασία εξισορρόπησης μέσω του LAMMPS, στο στατιστικό σύνολο NPT για 100 ps.

2.10 Εκτίμηση στατιστικών σφαλμάτων

Γενικά, σε έναν υπολογισμό Monte Carlo, η κύρια πηγή στατιστικού σφάλματος στη μετρούμενη τιμή μιας ποσότητας είναι συνήθως η διακύμανση της ποσότητας αυτής από το ένα χρονικό βήμα (*time step*) στο επόμενο. Το ίδιο ισχύει και στη μέθοδο της μοριακής δυναμικής (MD). Πριν αναλύσουμε τη μεθοδολογία που ακολουθήθηκε για την εκτίμηση των στατιστικών σφαλμάτων στις υπολογιζόμενες ποσότητες, σημαντικό είναι να διευκρινίσουμε τη σημασία του όρου, χρόνος συσχέτισης (*correlation time*).^[47]

Ο χρόνος συσχέτισης είναι ένα μέτρο του πόσο χρόνο χρειάζεται το σύστημα για να φτάσει από την μία κατάσταση στην άλλη, η οποία να είναι σημαντικά διαφορετική από την προηγούμενη. Υπάρχουν διάφοροι τρόποι για να εκτιμηθεί ο χρόνος συσχέτισης. Κάτι το οποίο παρατηρείται μερικές φορές είναι ακριβώς να υποθέσουμε ότι ο χρόνος συσχέτισης είναι ίσος με το χρόνο εξισορρόπησης. Αυτό συνήθως είναι μια αρκετά ασφαλής υπόθεση: συνήθως ο χρόνος εξισορρόπησης είναι σημαντικά μεγαλύτερος από τον χρόνο συσχέτισης, $\tau_{eq} > \tau$, επειδή δύο καταστάσεις κοντά στην ισορροπία είναι ποιοτικά πιο παρόμοιες, απ'ότι μια κατάσταση μακριά από ισορροπία και μία κοντά στην ισορροπία. Ωστόσο, αυτό είναι και πάλι μια μάλλον παράδοξη υπόθεση, και υπάρχουν πιο «σωστοί» τρόποι για να υπολογίσουμε το τ .^[47]

Είναι συχνά απλό να εκτιμηθεί το στατιστικό σφάλμα σε μια μετρηθείσα ποσότητα, δεδομένου ότι η υπόθεση ότι το σφάλμα είναι στατιστικό -δηλαδή ότι προκύπτει από τυχαίες αποκλίσεις στην μετρούμενη τιμή της ποσότητας- υποδηλώνει ότι μπορούμε να εκτιμήσουμε την

πραγματική τιμή παίρνοντας το μέσο πολλών διαφορετικών μετρήσεων και ότι το σφάλμα σε αυτή την εκτίμηση είναι απλώς το σφάλμα στο μέσο όρο. Η καλύτερη εκτίμηση της τυπικής απόκλισης επί του μέσου δίνεται από την παρακάτω σχέση:

$$\sigma = \sqrt{\frac{\frac{1}{n} \sum_{i=0}^n (m_i - \bar{m})^2}{n-1}} = \sqrt{\frac{1}{n-1} (\overline{m^2} - (\bar{m})^2)} \quad (2.2)$$

όπου n είναι ο αριθμός των δεδομένων, m_i είναι η μετρούμενη ιδιότητα και \bar{m} είναι ο μέσος όρος πάνω στο σύνολο των δεδομένων. Αυτή η έκφραση προϋποθέτει ότι τα δείγματα είναι στατιστικά ανεξάρτητα, πράγμα που γενικά δεν ισχύει. Θεωρείται φυσιολογικό να δοκιμάζονται δείγματα σε διαστήματα μικρότερα από το χρόνο συσχέτισης (*correlation time*), πράγμα που σημαίνει ότι τα διαδοχικά δείγματα θα συσχετίζονται γενικά. ^[47]

Υπάρχουν μερικές περιπτώσεις όπου είτε δεν είναι δυνατόν, είτε δεν είναι εύκολο να εκτιμηθεί το σφάλμα σε μια ποσότητα χρησιμοποιώντας αυτή την άμεση μεθοδολογία. Αυτό συμβαίνει όταν το αποτέλεσμα που θέλουμε δεν είναι απλώς ο μέσος όρος μερικών μετρήσεων που επαναλαμβάνονται πολλές φορές κατά τη διάρκεια της προσομοίωσης, αλλά παράγεται με κάποιο πιο πολύπλοκο τρόπο από τις μετρήσεις που κάνουμε κατά τη διάρκεια της εκτέλεσης. Ωστόσο υπάρχουν άλλες γενικότερες μέθοδοι εκτίμησης σφάλματος που προσφέρονται για αυτό το πρόβλημα. Καθώς οι ποσότητες που θέλουμε να μετρήσουμε γίνονται πιο περίπλοκες, αυτές οι μέθοδοι (π.χ. "blocking", "bootstrap" και "jackknife") θα κάνουν πολύ πιο εύκολη την εκτίμηση των σφαλμάτων. ^[47]

2.10.1 Η μέθοδος των υποδιαστημάτων (The blocking method)

Οι υπολογιστικές προσομοιώσεις φυσικών συστημάτων με μεθόδους Monte Carlo ή μοριακής δυναμικής (MD) τυπικά παράγουν ανεπεξέργαστα δεδομένα (*raw data*) με τη μορφή πεπερασμένων χρονοσειρών συσχετισμένων δεδομένων (*finite time series of correlated data*). Στην ευρεία κατηγορία περιπτώσεων, όπου διερευνώνται στάσιμες καταστάσεις (*stationary states*), το πρώτο βήμα στην ανάλυση δεδομένων συνίσταται στον υπολογισμό των μέσων όρων για τις επιλεγμένες χρονικές περιόδους προσομοίωσης (*computing time averages*). Δεδομένου ότι αυτοί οι μέσοι όροι είναι αναφέρονται σε πεπερασμένους χρόνους (*over finite times*), είναι

διακυμαινόμενες ποσότητες (*fluctuating quantities*). Σημαντικό είναι να τονιστεί ότι μια άλλη προσομοίωση του ίδιου συστήματος θα δώσει συνήθως διαφορετική τιμή για την ίδια ποσότητα. Επομένως, το επόμενο βήμα στην ανάλυση δεδομένων συνίσταται στην εκτίμηση της διακύμανσης των μέσων όρων πεπερασμένου χρόνου (*finite time averages*). Μία δημοφιλής εκτίμηση για το σφάλμα σε έναν μέσο χρόνο συσχετισμένων δεδομένων (*the error on a time average of correlated data*) βασίζεται στη συνάρτηση συσχέτισης (*correlation function*) για αυτά τα δεδομένα. Υπάρχει στην πραγματικότητα μια ολόκληρη οικογένεια τέτοιων εκτιμήσεων, όπως η μέθοδος "υποδιαστημάτων" ή "ομαδοποίησης" (*"blocking" or "bunching" method*). ^{[47][48]}

Μία μέθοδος, η οποία συνδυάζει μέγιστη αυστηρότητα με ελάχιστο υπολογιστικό κόστος είναι η μέθοδος "υποδιαστημάτων" (*block averaging method*). ^[48] Η συγκεκριμένη μέθοδος χρησιμοποιήθηκε στον υπολογισμό του σφάλματος του όγκου, για την εξαγωγή του συντελεστή ελαστικότητας όγκου (*bulk modulus*). Η ιδέα είναι ότι παίρνουμε τις μετρήσεις του όγκου V που κάναμε κατά τη διάρκεια της προσομοίωσης και τις διαιρούμε σε διάφορες ομάδες ή «μπλοκ», τον αριθμό των οποίων εκτιμούμε μέσω μετασχηματισμών. Ο μετασχηματισμός ενός συνόλου δεδομένων x_1, \dots, x_n , σε ένα νέο σύνολο $x'_1, \dots, x'_{n'}$, το οποίο περιέχει τον μισό αριθμό δεδομένων από ότι το προηγούμενο, γίνεται με βάση τον παρακάτω αλγόριθμο:

$$x'_i = \frac{1}{2} (x_{2i-1} + x_{2i}) \quad (2.3a)$$

$$n' = \frac{1}{2} n \quad (2.3b)$$

Ορίζουμε ως m' και x' , το μέσο όρο των n' «νέων» δεδομένων και ισχύει ότι:

$$m' = m \quad (2.3c)$$

Έτσι, καμία πληροφορία που επιθυμούμε (στη συγκεκριμένη περίπτωση ο όγκος) δεν χάνεται κατά τη μετατροπή των δεδομένων, σε ένα σύνολο που περιέχει τα μισά δεδομένα σε πλήθος. Στη συνέχεια υπολογίζουμε το $\langle V \rangle$ ξεχωριστά για κάθε μετασχηματισμό και η εξάπλωση των τιμών από το ένα μπλοκ στο άλλο μας δίνει μια εκτίμηση του σφάλματος. Το σφάλμα επί του μέσου δίνεται και πάλι από την Εξίσωση (2.2), με την εξαίρεση ότι το n τώρα αντικαθίσταται από τον αριθμό n' των μπλοκ. Ουσιαστικά, για τον υπολογισμό της τελικής τιμής του επιθυμητού μεγέθους, υπολογίζουμε σε κάθε μετασχηματισμό την τυπική απόκλιση του μέσου όρου. Το σημείο όπου ξεκινάει να σταθεροποιείται η τυπική απόκλιση για κάθε μπλοκ, δηλώνει μετά από

πόσες μετρήσεις αποσυσχετίζονται τα δεδομένα. Ουσιαστικά, αν παρατηρηθεί σταθεροποίηση της τυπικής απόκλισης π.χ. στο 10° μετασχηματισμό, τότε θα χωριστεί το σύνολο των δεδομένων σε πακέτα δεδομένων, «μπλοκ», τα οποία θα περιέχουν τόσα δεδομένα όσα ο 10° μετασχηματισμός και έτσι, ο συνολικός μέσος όρος, καθώς και τυπική του απόκλιση του, θα υπολογιστούν με βάση αυτά τα πακέτα δεδομένων. Αυτή η μέθοδος είναι διαισθητική και δίνει μια εύλογη εκτίμηση της τάξης του μεγέθους του σφάλματος σε μια ποσότητα όπως το $\langle V \rangle$.^[47]

2.11 Υπολογισμός μέτρου ελαστικότητας όγκου, μέσω της θεωρίας διακυμάνσεων όγκου

Για το υπολογισμό του μέτρου ελαστικότητας όγκου (*bulk modulus*), B , από τις διακυμάνσεις του όγκου, οι εξισορροπημένες ρητίνες με βαθμό σταυροδέσμευσης 71% εξισορροπήθηκαν για ~20 ns, ενώ τα συστήματα με $n = 92\%$ εξισορροπήθηκαν για 35 ns, στο στατιστικό σύνολο NPT, δηλαδή υπό σταθερή πίεση (1 atm) και θερμοκρασία (298,15 K). Επομένως, υπολογίζοντας τη διασπορά του όγκου στη διάρκεια της προσομοίωσης, υπολογίζεται και η ισόθερμος συμπιεστότητας (κ_T), μέσω της παρακάτω εξίσωσης:

$$\langle (\delta V)^2 \rangle = \kappa_T k_B T \langle V \rangle \quad (2.4)$$

Από το κ_T , μπορούμε να υπολογίσουμε το μέτρο ελαστικότητας ως $B = 1 / \kappa_T$. Για να εκτιμηθεί το στατιστικό σφάλμα στα $\langle V \rangle$ και $\langle (\delta V)^2 \rangle$ και ως εκ τούτου στον υπολογισμό του συντελεστή συμπιεστότητας, η τροχιά προσομοίωσης χωρίστηκε σε μη συσχετισμένα μέρη, με τη χρήση της μεθόδου υποδιαστημάτων (*block averaging method*) και μέσω αυτών των μη συσχετισμένων μερών υπολογίστηκε η τυπική απόκλιση (*standard deviation*) των υπό μελέτη ποσοτήτων. Καθώς η τυπική απόκλιση του μέσου όρου δεν σταθεροποιήθηκε για όλους τους μετασχηματισμούς των δεδομένων, υπολογίστηκε η μέση τιμή και το τυπικό της σφάλμα βάσει όλων των δεδομένων. Η δειγματοληψεία ξεκινάει στα 8 ns για τα συστήματα με $n = 71\%$ και στα 20 ns για τα συστήματα με $n = 92\%$. Μετά από αυτές τις χρονικές στιγμές θεωρείται ότι τα συστήματα έχουν εξισορροπήσει επαρκώς, ώστε να ληφθεί δείγμα από αυτά. Το στατιστικό σφάλμα στο B αποκτήθηκε μέσω διάδοσης σφαλμάτων, ενώ το στατιστικό σφάλμα σε όλες τις ποσότητες που αναφέρθηκαν προσδιορίστηκε με ανάλογο τρόπο.

2.12 Υπολογισμός της θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης

Για τον υπολογισμό της θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης, χρησιμοποιήθηκε ογκομετρική μέθοδος, η οποία περιελάμβανε μία διαδικασία ψύξης, στην οποία η θερμοκρασία για τις απεικονίσεις με $n = 71\%$, μειώθηκε από τους 450 K στους 300 K. Ενώ, για τις απεικονίσεις με $n = 92\%$, μειώθηκε από τους 600 K στους 450 K. Το εξεταζόμενο θερμοκρασιακό εύρος κατά περίπτωση επιλέχθηκε με βάση τα αποτελέσματα προηγούμενης έρευνας ^[14]. Σχεδιάστηκε από την αρχή προσομοίωση, με χρήση LAMMPS – παρόμοια διαδικασία σταδιακής ψύξης ακολουθούν και οι Clancy κ.ά. ^[2]. Ξεκινώντας από τους 450 K, η ψύξη έγινε σταδιακά με μείωση 5 K σε κάθε επανάληψη. Αρχικά το εξισορροπημένο σύστημα (αναφέρεται παραπάνω) για κάθε απεικόνιση, εξισορροπείται στους 450 K για 10^2 ps, υπό συνθήκες σταθερής πίεσης (1 atm) και θερμοκρασίας (NPT). Έπειτα ακολουθεί γραμμική μείωση της θερμοκρασίας, για 200 ps, από τους 450 K στους 445 K, με χρήση θερμοστάτη-βαροστάτη Nosé-Hoover. Το σύστημα εξισορροπείται για 10^2 ps στους 445 K. Επιλέγεται χρονικό βήμα 0,5 fs. Η διαδικασία επαναλαμβάνεται έως ότου η θερμοκρασία φτάσει τους 300 K. Ο ρυθμός μείωσης της θερμοκρασίας σε κάθε βήμα είναι $\frac{5 \text{ K}}{20 \text{ ps}} = 0.25 \cdot 10^{10} \text{ K s}^{-1}$. Αυτός ο ιδιαίτερα υψηλός ρυθμός ψύξης, μπορεί να μην είναι ρεαλιστικός, αλλά αυτό είναι δεδομένο, λόγω της φύσης των προσομοιώσεων μοριακής δυναμικής, και ως εκ τούτου του περιορισμένου χρόνου προσομοίωσης, που τις χαρακτηρίζει. Όμοια διαδικασία ακολουθείται και για τις απεικονίσεις με βαθμό σταυροδέσμευσης $n = 92\%$.

Κατά αυτό τον τρόπο, μέσω της εξάρτησης της πυκνότητας από τη θερμοκρασία, με βάση την αλλαγή στην κλίση της γραφικής τους παράστασης, υπολογίστηκε η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης, T_g . Ωστόσο, οι καμπύλες πυκνότητας (ρ) συναρτήσεως της θερμοκρασίας (T), παρουσιάζουν σημαντικές διακυμάνσεις και έτσι δημιουργείται αβεβαιότητα σχετικά με την εκτίμηση της T_g . ^[14] Για την εκτίμηση του T_g με ένα πιο αυστηρό τρόπο και για τον υπολογισμό της αβεβαιότητας της εκτίμησης χρησιμοποιείται η ακόλουθη μεθοδολογία, βασισμένη σε προηγούμενη εργασία ^[14], συνδυαζόμενη με την βηματική διαδικασία ψύξης που προτείνεται στην προηγούμενη παράγραφο.

Αρχικά, υπολογίζεται ο μέσος όρος της πυκνότητας για κάθε βήμα εξισορρόπησης, σε σταθερή θερμοκρασία. Επομένως, προκύπτουν 31 ζεύγη τιμών θερμοκρασίας και πυκνότητας. Για

την επεξεργασία των αποτελεσμάτων της προσομοίωσης σχεδιάστηκε κατάλληλος αλγόριθμος, με χρήση MatLab ^[49]. Ο αλγόριθμος δέχεται ως είσοδο τα 31 ζεύγη τιμών. Έπειτα, βάσει του αλγορίθμου, τα δεδομένα εισόδου χωρίζονται σε δύο υποσύνολα, ένα με a και ένα με $a-n$ στοιχεία, αντίστοιχα, όπου n είναι ο συνολικός αριθμός των δεδομένων και το $a \in \{2, \dots, n-2\}$. Κατά αυτό τον τρόπο, σχεδιάζουμε σε κάθε περίπτωση τη γραφική συνάρτηση της πυκνότητας συναρτήσεως της θερμοκρασίας και για κάθε υποσύνολο σχεδιάζεται η βέλτιστη γραμμική προσαρμογή. Έτσι, το T_g μπορεί να εντοπιστεί στο σημείο τομής των δύο ευθειών. Η καταλληλότητα της προσαρμογής μπορεί να ποσοτικοποιηθεί μέσω του συντελεστή συσχέτισης $R^2 = 1 - \frac{SSE}{SST}$, όπου SSE (*summed square of residuals*):

$$SSE = \sum_{i=1}^n (\rho_i^{model} - \rho_i^{simulation})^2 \quad (2.5)$$

Και SST είναι το άθροισμα των τετραγώνων για τον μέσο:

$$SST = \sum_{i=1}^n (\rho_i^{simulation} - \langle \rho_i^{simulation} \rangle)^2 \quad (2.6)$$

Αυτή η διαδικασία επαναλαμβάνεται για όλες τις πιθανές τιμές a και το T_g υπολογίζεται ως η μέση τιμή των T_g , τα οποία παρουσίασαν το μεγαλύτερο συντελεστή συσχέτισης R^2 , ενώ το σφάλμα της μέτρησης είναι η τυπική απόκλιση της μέσης τιμής. Σημειώνεται ότι το R^2 αφορά την προσαρμογή σε όλο το σύστημα.

2.13 Προσδιορισμός μέτρου ελαστικότητας και λόγου Poisson

Για τον υπολογισμό του μέτρου ελαστικότητας (Young), σχεδιάστηκαν πειράματα τάσης – παραμόρφωσης (*tensile stress–strain simulations*), μέσω προσομοιώσεων, μέσω του προσομοιωτή LAMMPS. Τα πειράματα προσομοίωσης τάσης - παραμόρφωσης που εκτελούνται εδώ αποτελούν μια προσέγγιση μη ισορροπίας (*nonequilibrium approach*), για τον υπολογισμό των ελαστικών σταθερών των υλικών. Μέσα από τη χρονική εξέλιξη των τανυστών τάσης και παραμόρφωσης μπορεί κανείς να υπολογίσει το συντελεστή Young και το λόγο Poisson. Παρόλα αυτά, τέτοιες προσεγγίσεις υποφέρουν από φαινόμενα επιτάχυνσης που μπορούν να ληφθούν υπόψη μέσω

επίκλισης της αρχής υπέρβασης ρυθμού τάσης/θερμοκρασίας. (*strain rate/ temperature superposition principle.*)^{[14] [50]}

Αφού κάθε απεικόνιση (3 με $n = 71\%$ και άλλες 3 με $n = 92\%$) εξισορροπήθηκε (για 20 ns και 35 ns αντίστοιχα), εξισορροπήθηκαν επιπλέον για 2 ns στο στατιστικό σύνολο NPT, δηλαδή για σταθερό αριθμό ατόμων, σταθερή πίεση και θερμοκρασία, διατηρώντας παράλληλα τις κάθετες πιέσεις (τάσεις) σταθερές. Για το πρώτο ns της επιπρόσθετης εξισορρόπησης χρησιμοποιείται ο θερμοστάτης temp/rescale του LAMMPS, ο οποίος επιτρέπει την επαναφορά της θερμοκρασίας στην επιθυμητή τιμή (298,15 K), μέσω ανακατάταξης των ταχυτήτων μίας ομάδας ατόμων, (στην περίπτωση μας, σε όλα τα άτομα του εκάστοτε εξεταζόμενου μοντέλου). Η αναδιάταξη εφαρμόζεται μόνο στους μεταφορικούς βαθμούς ελευθερίας των ατόμων και όχι στους περιστροφικούς. Η αναδιάταξη πραγματοποιείται κάθε 100 χρονικά βήματα. Σημειώνεται ότι μόνο σε αυτά τα πειράματα το χρονικό βήμα έχει ορισθεί 1 fs. Η ανακατάταξη θα λάβει χώρα μόνο εάν η διαφορά της στιγμιαίας εκάστοτε θερμοκρασίας είναι μεγαλύτερη από μία ορισμένη τιμή. Στην εργασία επιλέχθηκε η τιμή 2 K. Η αναδιάταξη πραγματοποιείται με βάση ένα κλάσμα της διαφοράς της πραγματικής θερμοκρασίας και της επιθυμητής, όπου η τιμή του κυμαίνεται από 0.0 – 1.0. Στην εν λόγω εργασία, η τιμή του κλάσματος είναι 0.5. Σε αντίθεση, με τα στατιστικά σύνολα NPT και NVT, που χρησιμοποιούν θερμοστάτη Nosé - Hoover, όπως αναφέρθηκε παραπάνω, αυτή η μεθοδολογία απλά μεταβάλλει τις ταχύτητες και δεν πραγματοποιεί χρονική ολοκλήρωση. Για αυτό το λόγο, ο θερμοστάτης temp/rescale χρησιμοποιήθηκε συνδυαστικά με τον θερμοστάτη langevine (NPH), ώστε να ενημερωθούν οι θέσεις των ατόμων, χρησιμοποιώντας τις τροποποιημένες ταχύτητες. Κατά αυτό τον τρόπο κινούνται τα άτομα στο χώρο, διατηρώντας τη θερμοκρασία του συστήματος, όσο το δυνατόν γίνεται πιο κοντά στην επιθυμητή τιμή.^[51] Έπειτα, ακολούθησε εξισορρόπηση για άλλο 1ns στο στατιστικό σύνολο NPT, με θερμοστάτη Nosé - Hoover.

Σε κάθε κατασκευασθείσα απεικόνιση, για τον εξεταζόμενο ρυθμό παραμόρφωσης, πραγματοποιήθηκαν τρεις ξεχωριστές μονοαξονικές προσομοιώσεις τάσης/παραμόρφωσης (*uniaxial tension/compression simulations*) κατά μήκος κάθε κατεύθυνσης. Έτσι, συνολικά πραγματοποιήθηκαν $2 \times 3 \times 3 = 18$ πειράματα παραμορφώσεων. Ο ρυθμός καταπόνησης που χρησιμοποιήθηκε ήταν 10^8 s^{-1} . Επιλέχθηκε αυτός ο ρυθμός βάσει των αποτελεσμάτων

προηγούμενης εργασίας ^[14], η οποία δείχνει ότι δεν υπάρχει σημαντική διαφορά στα αποτελέσματα, με χρήση διαφορετικού ρυθμού καταπόνησης. Το σύνθητες εύρος ρυθμού καταπόνησης για προσομοιώσεις μοριακής δυναμικής είναι από 10^7 - 10^9 s⁻¹ ^[9]. Επιλέχθηκε ο ρυθμός 10^8 s⁻¹, γιατί παρουσιάζει τη μεγαλύτερη ακρίβεια σε συνδυασμό με χαμηλό υπολογιστικό κόστος. Στη συνέχεια, οι προκύπτουσες ελαστικές σταθερές, για κάθε απεικόνιση, υπολογίστηκαν κατά μέσο όρο και στις τρεις κατευθύνσεις προκειμένου να ληφθούν υπόψη οι ανισότροπες συσχετίσεις που οφείλονται στο μικρό μέγεθος του εξεταζόμενου μοντέλου. ^[14]

$$E_{\text{conf},i,n} = \frac{E_{x,i,n} + E_{y,i,n} + E_{z,i,n}}{3} \quad (2.7)$$

όπου, οι δείκτες x, y, z υποδηλώνουν τις κατευθύνσεις, i τον αριθμό της διαμόρφωσης και n ο βαθμός σταυροδέσμησης. Επομένως, για κάθε εξεταζόμενο βαθμό σταυροδέσμησης, προκύπτουν τρεις τιμές E, μία για κάθε εξεταζόμενη απεικόνιση και άρα υπολογίζεται ο μέσος όρος τους για να υπολογιστεί η τελική εκτίμηση του μέτρου ελαστικότητας, για 71% και 92% σταυροδέσμηση. Χρησιμοποιώντας τρεις διαφορετικές διαμορφώσεις για κάθε βαθμό σταυροδέσμησης, μπορεί με ασφάλεια να υποθεί ότι το αποτέλεσμα βρίσκεται εντός στατιστικού σφάλματος.

Οι προσομοιώσεις τάσης-παραμόρφωσης διεξήχθησαν σε θερμοκρασία δωματίου (298,15 K) και ατμοσφαιρική πίεση (1 atm) στις πλευρικές διευθύνσεις. Η δειγματοληψία διεξήχθη στο στατιστικό σύνολο $N\epsilon_{\alpha\sigma\beta\gamma}T$, όπου ϵ και σ είναι η παραμόρφωση και η τάση, αντίστοιχα, με τους δείκτες α , β και γ να υποδεικνύουν τις κατευθύνσεις. ^[14] Ουσιαστικά, αυτό σημαίνει ότι η παραμόρφωση διεξήχθη υπό σταθερό αριθμό ατόμων, ρυθμό παραμόρφωσης, υπό σταθερή ασκούμενη πίεση σε δύο από τις τρεις διευθύνσεις κάθε φορά και θερμοκρασία.

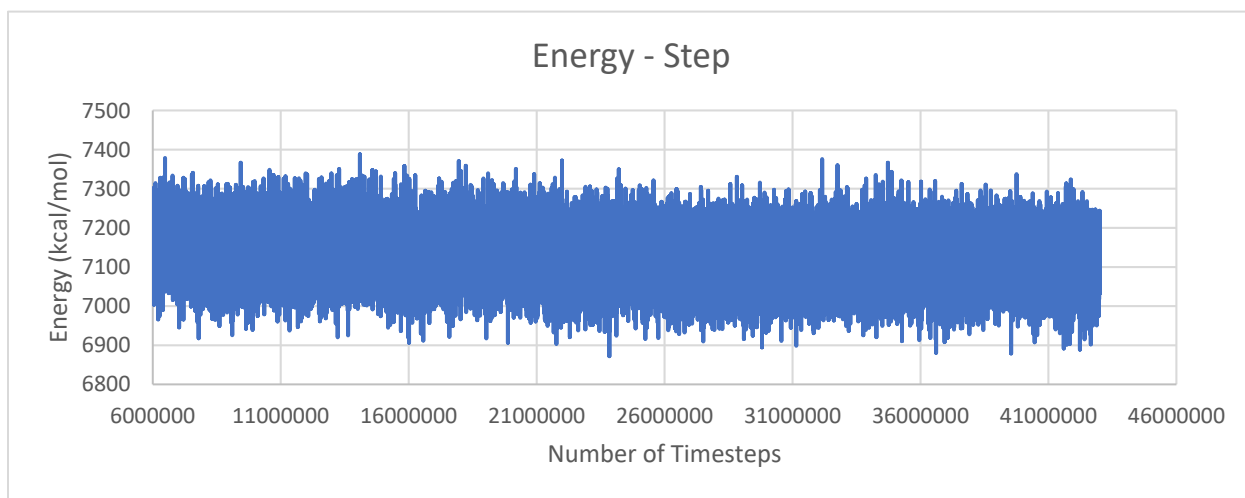
Κατά τη διάρκεια των πειραμάτων, το κελί προσομοίωσης διατήρησε σχήμα ορθογώνιου παραλληλεπίπεδου. Τα αρχικά εξισορροπημένα δείγματα παραμορφώθηκαν με σταθερό ρυθμό παραμόρφωσης, έως ότου η παραμόρφωση έφτασε το ~20%. Η παραμόρφωση πραγματοποιήθηκε για 2 ns, σε όλα τα πειράματα.

ΕΝΟΤΗΤΑ Γ: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

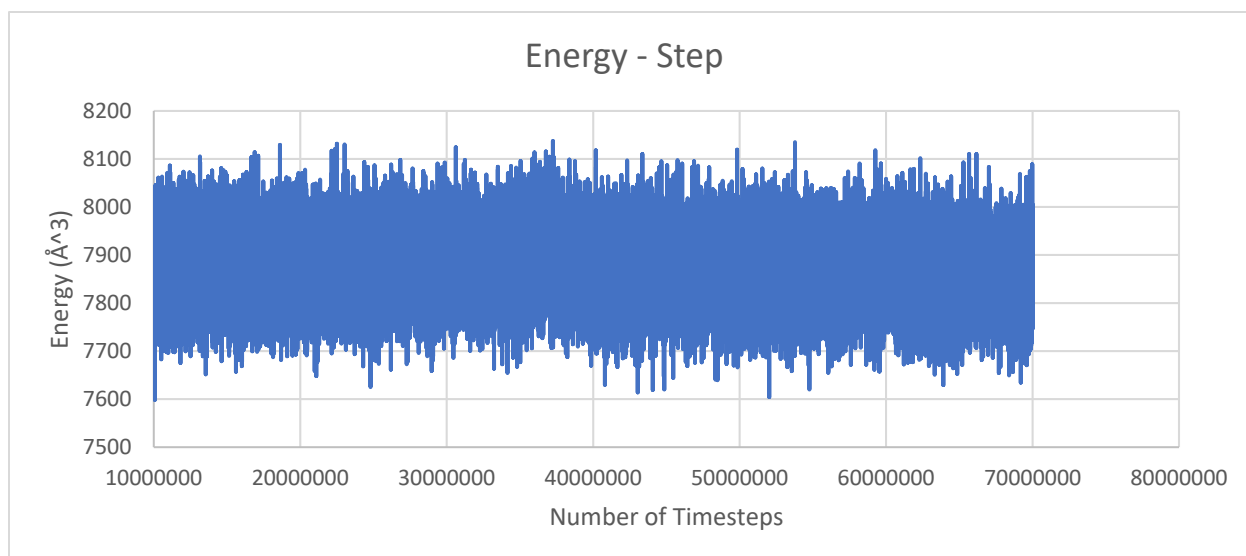
3.1 Εξισορρόπηση

Όπως αναφέρθηκε και στην Ενότητα Β, αφού προστέθηκαν τα μόρια του νερού, μέσω του πακέτου MAPS, οι διαμορφώσεις εξισορροπήθηκαν για 20 και 35 ns, με βαθμό σταυροδέσμησης 71% και 92% αντίστοιχα, με χρήση του προσομοιωτή LAMMPS. Το χρονικό βήμα που επιλέχθηκε ήταν 0.5 fs. Η εξισορρόπηση πραγματοποιήθηκε σε συνθήκες περιβάλλοντος (298.15 K και 1 atm). Σε κάθε διαμόρφωση δόθηκαν διαφορετικές αρχικές ταχύτητες, μέσω της εντολής velocity του LAMMPS, θέτοντας κάθε φορά διαφορετικό seed number.

Ο έλεγχος της εξισορρόπησης των συστημάτων έγινε μέσω παρατήρησης της συμπεριφοράς της ολικής ενέργειας του συστήματος και των διακυμάνσεων του όγκου. Παρακάτω, φαίνονται ενδεικτικά δύο διαγράμματα που προέκυψαν από τις προσομοιώσεις εξισορρόπησης.



Σχήμα 3.1.1: Διάγραμμα ολικής ενέργειας συναρτήσει του χρόνου, εκφρασμένο σε χρονικά βήματα των 0,5 fs, για την 1^η απεικόνιση του μοντέλου της ρητίνης με βαθμό σταυροδέσμησης 71%.



Σχήμα 3.1.2: Διάγραμμα ολικής ενέργειας συναρτήσει του χρόνου, εκφρασμένο σε χρονικά βήματα των 0.5 fs, για την 1^η απεικόνιση του μοντέλου της ρητίνης με βαθμό σταυροδέσμευσης 92%.

Παρατηρώντας τα παραπάνω διαγράμματα μπορούμε να βρούμε το σημείο όπου οι απεικονίσεις φτάνουν σε ισορροπία και από εκείνο το σημείο και πέρα μπορεί να αρχίσει η δειγματοληψία, για τον υπολογισμό του μέτρου ελαστικότητας όγκου (B). Σε αυτό το σημείο σημαντικό είναι να τονίσουμε, ότι τα πολυμερή λόγω της ιδιαίτερης φύσης τους ως υλικά, δεν φτάνουν ποτέ σε κατάσταση ολικής ισορροπίας, αλλά μόνο τοπικής. Με βάση τα παραπάνω αποτελέσματα, επιλέγεται ως σημείο έναρξης δειγματοληψίας τα 8 ns (16 εκατ. χρονικά βήματα) για τις διαμορφώσεις με $n = 71\%$ και τα 20 ns (40 εκατ. χρονικά βήματα) για τις διαμορφώσεις με $n = 92\%$. Μετά από αυτά τα επιλεχθέντα σημεία φαίνεται σε όλα τα διαγράμματα ότι η ολική ενέργεια έχει φτάσει σε τοπικό ελάχιστο, καθώς παρουσιάζει πλάτο. Αντίθετα, ο όγκος παρουσιάζει τις αναμενόμενες διακυμάνσεις. Παρακάτω με βάση τα επιλεχθέντα δείγματα μέσου της μεθόδου διακύμανσης όγκου και της μεθόδου αποκλεισμού θα υπολογιστεί το μέτρο ελαστικότητας όγκου, όπως περιγράφηκε στην Ενότητα Β.

3.2 Μέτρο Ελαστικότητας Όγκου

Για να μπορέσουμε να υπολογίσουμε το μέτρο ελαστικότητας όγκου, όπως προαναφέρθηκε εφαρμόζουμε τη μέθοδο υποδιαστημάτων (*block averaging method*), για να βρούμε πότε αποσυσχετίζονται οι μετρήσεις των δειγμάτων, σε κάθε περίπτωση. Υπενθυμίζεται, ότι με βάση τη συγκεκριμένη μέθοδο υπολογίζεται ο όγκος $\langle V \rangle$ (\AA^3) και το σφάλμα του. Στη συνέχεια, με χρήση της εξίσωσης (2.4) υπολογίζεται το μέτρο ελαστικότητας όγκου (*bulk modulus*) και μέσω της μεθόδου διάδοσης σφαλμάτων υπολογίζεται το σφάλμα του.

Ουσιαστικά, αρχικά δειγματοληπούμε από την προσομοίωση τις τιμές του όγκου μετά από το σημείο εξισορρόπησης. Για όλο το αρχικό δείγμα υπολογίζεται ο μέσος όρος του και η τυπική απόκλιση του μέσου όρου. Έπειτα πραγματοποιείται ο πρώτος μετασχηματισμός, με χρήση της Εξίσωσης (2.3) και υπολογίζεται ξανά ο μέσος όρος, ο οποίος πρέπει να παραμένει σταθερός και η νέα τυπική απόκλιση του μέσου όρου. Η διαδικασία επαναλαμβάνεται έως ότου, η τυπική απόκλιση ή αλλιώς το σφάλμα του μέσου όρου σταθεροποιηθεί σε μία συγκεκριμένη τιμή. Στο σημείο που ξεκινάει η σταθεροποίηση του σφάλματος, μπορούμε να εκτιμήσουμε το σημείο αποσυσχέτισης των δεδομένων. Έπειτα χωρίζουμε τα δεδομένα μας σε υποδιαστήματα, «μπλοκ», που περιέχουν τόσα δεδομένα όσα ο μετασχηματισμός στον οποίο ξεκίνησε η σταθεροποίηση του σφάλματος. Υπολογίζουμε σε κάθε «μπλοκ» το μέσο όρο του και από τις προκύπτουσες τιμές υπολογίζουμε την τελική τιμή του όγκου και το σφάλμα του.

Για τις απεικονίσεις με $n = 71\%$, το επιλεγθέν δείγμα είναι 16 - 32,384 εκατ. χρονικά βήματα (8 - 16 ns), ενώ για τις απεικονίσεις με $n = 92\%$ το επιλεγθέν δείγμα είναι 40 - 56,384 εκατ. χρονικά βήματα (20 - 28 ns). Επομένως, σε κάθε περίπτωση το δείγμα ήταν μεγέθους ~ 8 ns. Για κάθε μετατροπή που υπέστη το σύνολο των δεδομένων δειγματοληψείας (βλ. Ενότητα Β) υπολογίστηκαν ο αριθμός των στοιχείων του κάθε πακέτου (*nblock*), ο μέσος όρος των στοιχείων του κάθε πακέτου (*AVE*), η τυπική απόκλιση μίας μέτρησης για κάθε πακέτο (*STD*), η τυπική απόκλιση της μέσης τιμής (τυπικό σφάλμα) για κάθε πακέτο (*mean_estimation*) και το σφάλμα της τυπικής απόκλισης του μέσου όρου (*error_of_estimation*). Τα παραπάνω στατιστικά μεγέθη παρατίθενται στους παρακάτω πίνακες με αυτή τη σειρά. Επίσης, παρουσιάζονται τα διαγράμματα της τυπικής απόκλισης της μέσης τιμής για κάθε μετασχηματισμό, συναρτήσει του αριθμού του μετασχηματισμού.

Σημειώνεται ότι, η τυπική απόκλιση μίας μέτρησης υπολογίστηκε μέσω του τύπου:

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \quad (3.1)$$

η τυπική απόκλιση της μέσης τιμής:

$$\delta x = \sigma_{\bar{x}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n(n-1)}} \quad (3.2)$$

και τέλος το σφάλμα της τυπικής απόκλισης του μέσου όρου υπολογίστηκε ως εξής:

$$\text{Σφάλμα τυπικής απόκλισης} = \frac{\sigma_{\bar{x}}}{\sqrt{2(n-1)}} \quad (3.3)$$

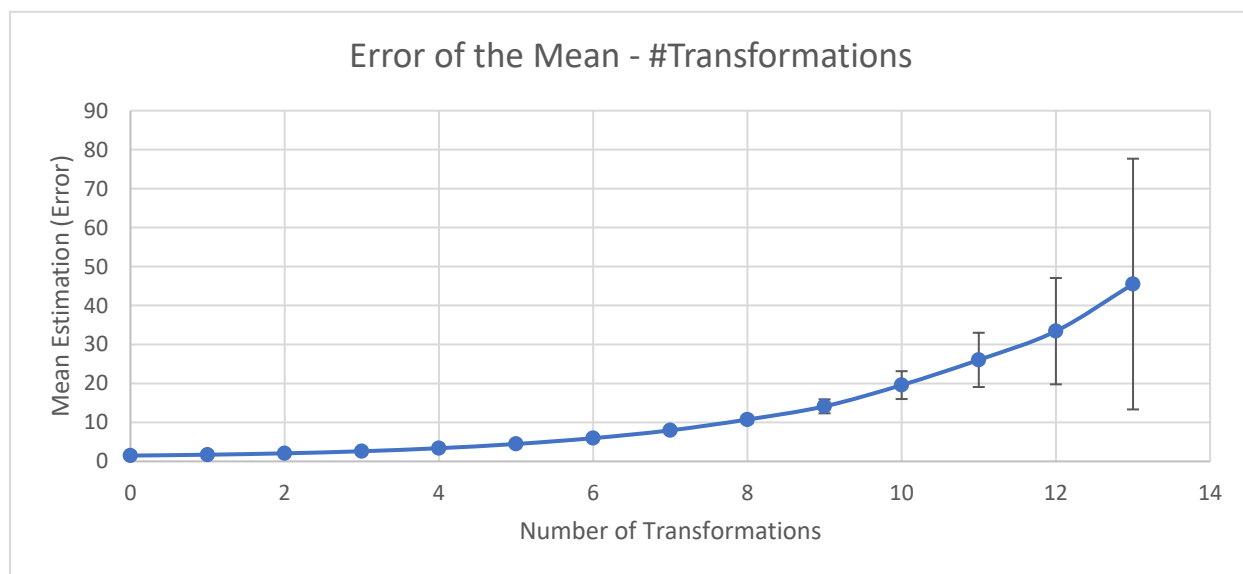
Επομένως, με βάση τα παραπάνω προέκυψαν οι εξής τιμές για κάθε μοντέλο:

Για τις απεικονίσεις με βαθμό σταυροδέσμησης 71%:

▪ 1^η Απεικόνιση:

Nblock_transf	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
nblock	16384	8192	4096	2048	1024	512	256	128	64	32	16	8	4	2	1
AVE	34891.45964	34891.46	34891.46	34891.46	34891.46	34891.46	34891.46	34891.46	34891.46	34891.46	34891.46	34891.46	34891.46	34891.46	34891.46
STD	189.7954648	154.4575	132.2439	117.52	108.1154	101.0807	95.34361	90.06861	85.87478	79.89059	78.29855	73.66572	66.82536	64.35116	
mean_estimation	1.482777069	1.706531	2.066311	2.596851	3.378608	4.467177	5.958976	7.961015	10.73435	14.12279	19.57464	26.04476	33.41268	45.50314	
error_of_estimation	0.008191513	0.013333	0.022833	0.040586	0.074694	0.139736	0.263868	0.499519	0.956292	1.793597	3.573823	6.960756	13.64067	32.17558	

Πίνακας 3.2.1: Χαρακτηριστικά στατιστικά μεγέθη για κάθε μετατροπή των αρχικών δεδομένων δειγματοληψείας, με βάση την μέθοδο υποδιαστημάτων, για την 1^η απεικόνιση, του μοντέλου της ρητίνης με βαθμό σταυροδέσμησης 71%.

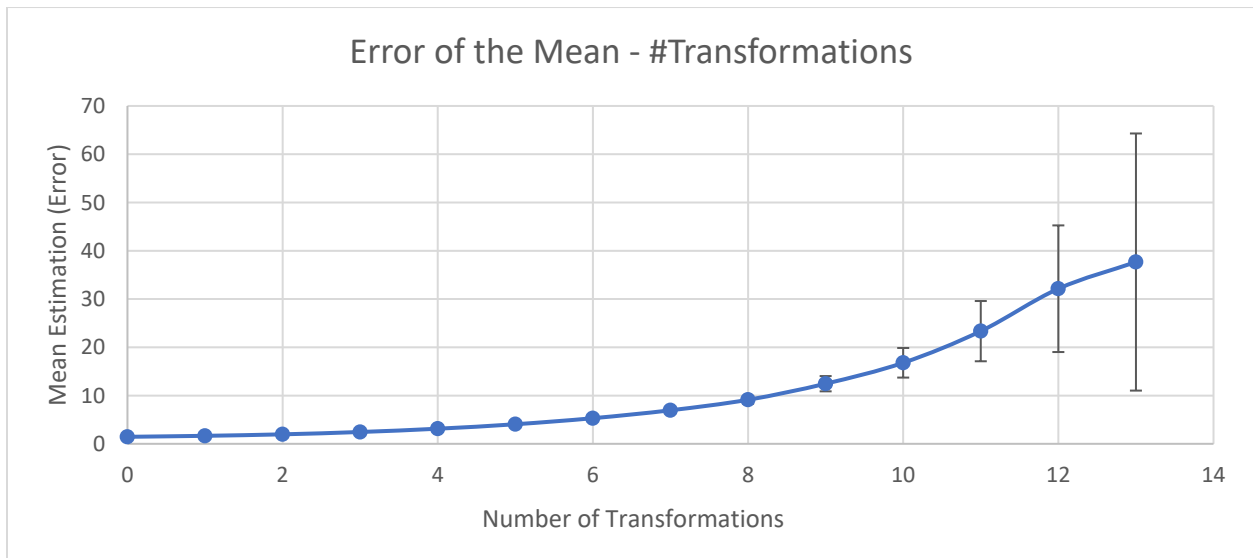


Σχήμα 3.2.1: Τυπική απόκλιση της μέσης τιμής (τυπικό σφάλμα) για κάθε μετασχηματισμό συναρτήσει του αριθμού των μετασχηματισμών, για την 1^η απεικόνιση, του μοντέλου της ρητίνης με βαθμό σταυροδέσμησης 71%.

▪ 2^η Απεικόνιση:

nblocktransf	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
nblock	16384	8192	4096	2048	1024	512	256	128	64	32	16	8	4	2	1
AVE	35066.20287	35066.2	35066.2	35066.2	35066.2	35066.2	35066.2	35066.2	35066.2	35066.2	35066.2	35066.2	35066.2	35066.2	35066.2
STD	186.5853117	150.3371	125.8731	111.0943	100.2523	91.85206	84.94498	78.67373	73.01624	70.47403	67.17424	66.03947	64.27244	53.26639	
mean_estimation	1.457697748	1.661006	1.966767	2.454861	3.132884	4.059326	5.309061	6.953841	9.12703	12.45817	16.79356	23.34848	32.13622	37.66503	
error_of_estimation	0.008052964	0.012977	0.021733	0.038367	0.069261	0.126978	0.235089	0.436323	0.8131	1.582189	3.066071	6.240143	13.11956	26.6332	

Πίνακας 3.2.2: Χαρακτηριστικά στατιστικά μεγέθη για κάθε μετατροπή των αρχικών δεδομένων δειγματοληψείας, με βάση την μέθοδο υποδιαστημάτων, για την 2^η απεικόνιση, του μοντέλου της ρητίνης με βαθμό σταυροδέσμησης 71%.

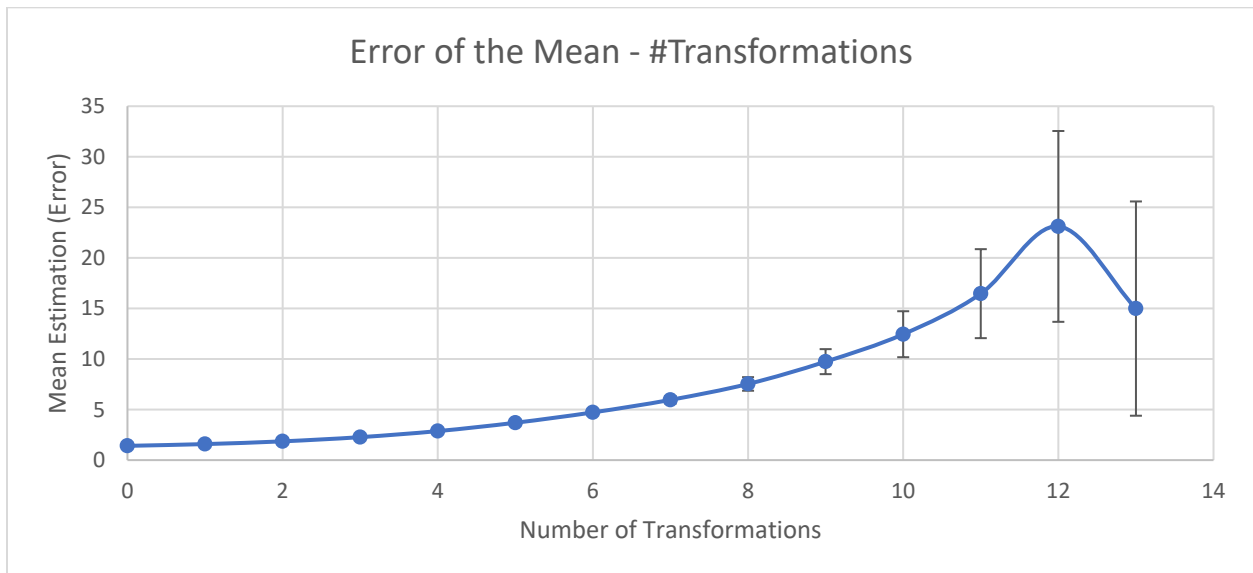


Σχήμα 3.2.2: Τυπική απόκλιση της μέσης τιμής (τυπικό σφάλμα) για κάθε μετασχηματισμό συναρτήσει του αριθμού των μετασχηματισμών, για την 2^η απεικόνιση, του μοντέλου της ρητίνης με βαθμό σταυροδέσμησης 71%.

▪ 3^η Απεικόνιση:

nbblocktransf	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
nblock	16384	8192	4096	2048	1024	512	256	128	64	32	16	8	4	2	1
AVE	34855.53318	34855.53	34855.53	34855.53	34855.53	34855.53	34855.53	34855.53	34855.53	34855.53	34855.53	34855.53	34855.53	34855.53	34855.53
STD	180.3526602	143.4057	118.8169	102.7504	91.76321	83.56195	75.49871	67.42826	60.25592	55.09337	49.80083	46.56353	46.22553	21.19206	
mean_estimation	1.409005158	1.584424	1.856513	2.270484	2.8676	3.692951	4.71867	5.959872	7.53199	9.739225	12.45021	16.46269	23.11276	14.98505	
error_of_estimation	0.007783965	0.012379	0.020514	0.035485	0.063397	0.115518	0.208946	0.373956	0.671003	1.236883	2.273087	4.39984	9.435746	10.59603	

Πίνακας 3.2.3: Χαρακτηριστικά στατιστικά μεγέθη για κάθε μετατροπή των αρχικών δεδομένων δειγματοληψείας, με βάση την μέθοδο υποδιαστημάτων, για την 3^η απεικόνιση, του μοντέλου της ρητίνης με βαθμό σταυροδέσμησης 71%.



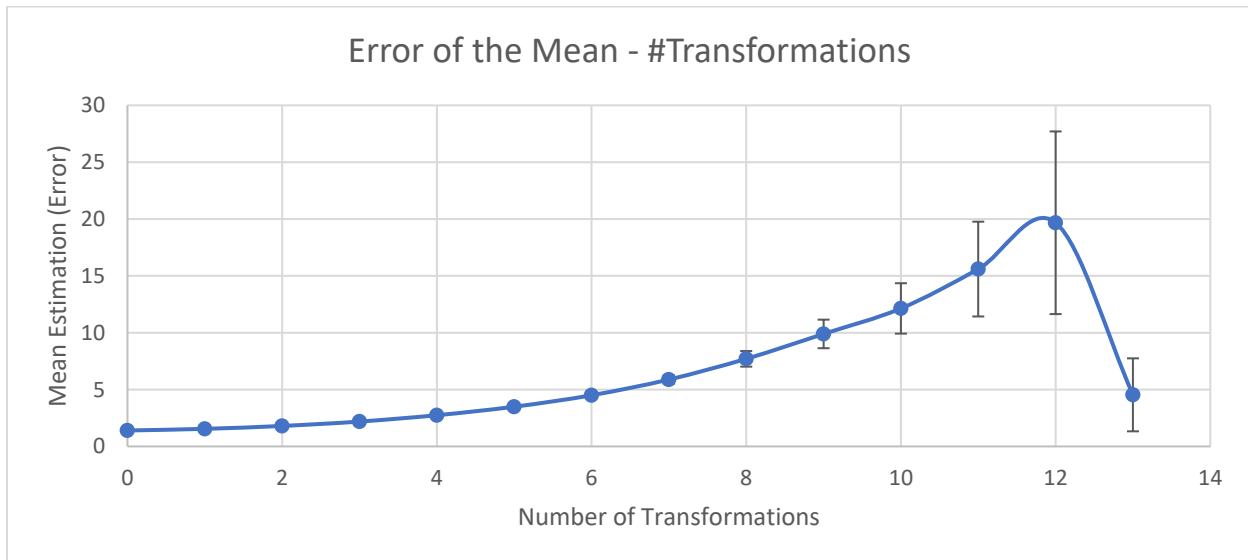
Σχήμα 3.2.3: Τυπική απόκλιση της μέσης τιμής (τυπικό σφάλμα) για κάθε μετασχηματισμό συναρτήσει του αριθμού των μετασχηματισμών, για την 3^η απεικόνιση, του μοντέλου της ρητίνης με βαθμό σταυροδέσμησης 71%.

Για τις απεικονίσεις με βαθμό σταυροδέσμησης 92%:

▪ 1^η Απεικόνιση:

nblocktransf	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
nblock	16384	8192	4096	2048	1024	512	256	128	64	32	16	8	4	2	1
AVE	35115.95656	35115.96	35115.96	35115.96	35115.96	35115.96	35115.96	35115.96	35115.96	35115.96	35115.96	35115.96	35115.96	35115.96	35115.96
STD	179.4592637	140.0224	115.3743	98.96995	87.84783	79.02922	72.01983	66.57376	61.64246	55.97597	48.55598	44.12358	39.34873	6.419246	
mean_estimation	1.402025497	1.547043	1.802724	2.186948	2.745245	3.492631	4.50124	5.884344	7.705307	9.895247	12.139	15.60004	19.67437	4.539093	
error_of_estimation	0.007745406	0.012087	0.01992	0.034179	0.060692	0.109251	0.199318	0.369217	0.686443	1.256698	2.216267	4.169286	8.032026	3.209623	

Πίνακας 3.2.4: Χαρακτηριστικά στατιστικά μεγέθη για κάθε μετατροπή των αρχικών δεδομένων δειγματοληψείας, με βάση την μέθοδο υποδιαστημάτων, για την 1^η απεικόνιση, του μοντέλου της ρητίνης με βαθμό σταυροδέσμησης 92%.

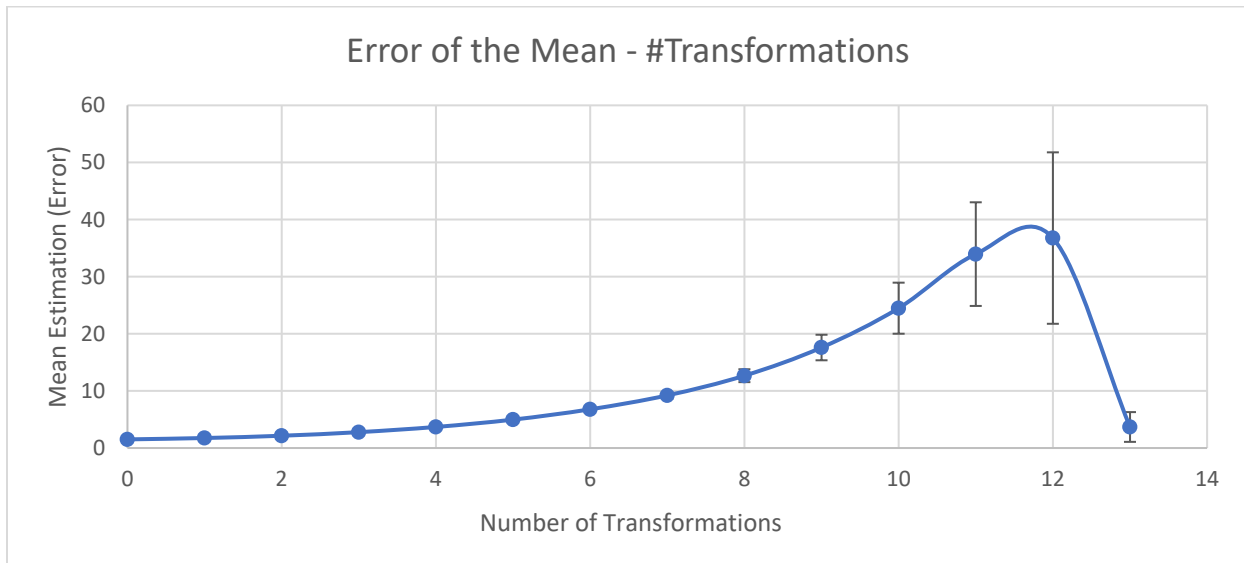


Σχήμα 3.2.4: Τυπική απόκλιση της μέσης τιμής (τυπικό σφάλμα) για κάθε μετασχηματισμό συναρτήσει του αριθμού των μετασχηματισμών, για την 1^η απεικόνιση, του μοντέλου της ρητίνης με βαθμό σταυροδέσμησης 92%.

▪ 2^η Απεικόνιση:

nblocktransf	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
nblock	16384	8192	4096	2048	1024	512	256	128	64	32	16	8	4	2	1
AVE	34839.341	34839.34127	34839.34	34839.34	34839.34	34839.34	34839.34	34839.34	34839.34	34839.34	34839.34	34839.34	34839.34	34839.34	34839.34
STD	193.97012	158.666518	137.9039	125.7863	118.1641	112.541	108.4632	104.2866	101.3397	99.5588	97.93724	96.03638	73.52617	5.212095	
mean_estimation	1.5153915	1.753033919	2.154749	2.779512	3.692627	4.973655	6.778951	9.217722	12.66746	17.59968	24.48431	33.95399	36.76309	3.685508	
error_of_estimation	0.0083717	0.013696413	0.02381	0.04344	0.081636	0.155579	0.300177	0.578371	1.128507	2.235161	4.470203	9.074585	15.00847	2.606048	

Πίνακας 3.2.5: Χαρακτηριστικά στατιστικά μεγέθη για κάθε μετατροπή των αρχικών δεδομένων δειγματοληψείας, με βάση την μέθοδο υποδιαστημάτων, για την 2^η απεικόνιση, του μοντέλου της ρητίνης με βαθμό σταυροδέσμησης 92%.

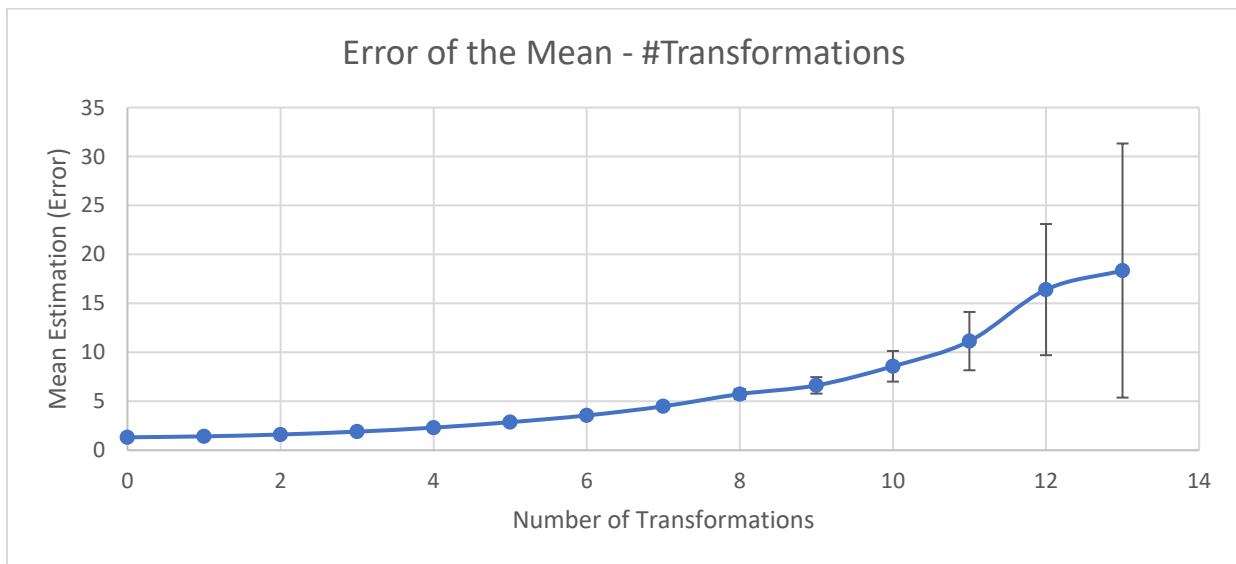


Σχήμα 3.2.5: Τυπική απόκλιση της μέσης τιμής (τυπικό σφάλμα) για κάθε μετασχηματισμό συναρτήσει του αριθμού των μετασχηματισμών, για την 2^η απεικόνιση, του μοντέλου της ρητίνης με βαθμό σταυροδέσμησης 92%.

▪ 3^η Απεικόνιση:

nblocktransf	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
nblock	16384	8192	4096	2048	1024	512	256	128	64	32	16	8	4	2	1
AVE	34849.92936	34849.93	34849.93	34849.93	34849.93	34849.93	34849.93	34849.93	34849.93	34849.93	34849.93	34849.93	34849.93	34849.93	34849.93
STD	168.8490527	128.4068	102.7139	85.98958	73.85267	64.88886	56.82814	50.74079	45.88358	37.47877	34.293	31.52038	32.81105	25.9537	
mean_estimation	1.319133224	1.418708	1.604904	1.900119	2.307896	2.86771	3.551759	4.484895	5.735447	6.625373	8.57325	11.14414	16.40552	18.35204	
error_of_estimation	0.007287473	0.011084	0.017734	0.029697	0.051023	0.089704	0.157275	0.281407	0.510954	0.841423	1.565254	2.978396	6.697528	12.97685	

Πίνακας 3.2.6: Χαρακτηριστικά στατιστικά μεγέθη για κάθε μετατροπή των αρχικών δεδομένων δειγματοληψείας, με βάση την μέθοδο υποδιαστημάτων, για την 3^η απεικόνιση, του μοντέλου της ρητίνης με βαθμό σταυροδέσμησης 92%.



Σχήμα 3.2.6: Τυπική απόκλιση της μέσης τιμής (τυπικό σφάλμα) για κάθε μετασχηματισμό συναρτήσει του αριθμού των μετασχηματισμών, για την 3^η απεικόνιση, του μοντέλου της ρητίνης με βαθμό σταυροδέσμησης 92%.

Σε όλες τις παραπάνω περιπτώσεις παρατηρείται ότι η τυπική απόκλιση του μέσου όρου δεν φτάνει σε κάποιο πλατό, επομένως για τον υπολογισμό του μέτρου ελαστικότητας όγκου, χρησιμοποιείται ολόκληρο το δείγμα, σε κάθε περίπτωση. Αν θέλαμε να φτάσουμε σε κάποιο πλατό τιμών τυπικής απόκλισης, θα έπρεπε να αυξήσουμε το δείγμα, γεγονός που κρίθηκε μη απαραίτητο, καθώς από τα διαγράμματα ενέργειας-χρονικών βημάτων φαίνεται ότι έχουμε φτάσει σε τοπικό ελάχιστο. Επίσης, ένα μεγαλύτερο δείγμα θα είχε πολύ μεγαλύτερο υπολογιστικό κόστος, το οποίο ήδη είναι μεγάλο, και αυτό αποτελεί ένα ανεπιθύμητο γεγονός.

Στη συνέχεια, χρησιμοποιώντας το τύπο (2.4) υπολογίζεται η ισόθερμος συμπιεστότητας για κάθε περίπτωση και άρα το μέτρο ελαστικότητας όγκου. Τα αποτελέσματα φαίνονται στον παρακάτω πίνακα:

	Volume (\AA^3)	k_T (Pa^{-1})	B (GPa)
n = 71%			
Conf1	34891.46	2.51E-10	3.99
Conf2	35066.20	2.41E-10	4.15
Conf3	34855.53	2.27E-10	4.41
MEAN	34937.73	2.40E-10	4.18

Πίνακας 3.2.7: Αποτελέσματα χρονοσειράς όγκου, σχετικά με την ισόθερμο συμπιεστότητας και το μέτρο ελαστικότητας όγκου, για το μοντέλο ρητίνης με βαθμό σταυροδέσμησης 71%.

	Volume (\AA^3)	k_T (Pa^{-1})	B (GPa)
n = 92%			
Conf1	35115.96	2.21E-10	4.52
Conf2	34839.34	2.61E-10	3.84
Conf3	34849.93	1.98E-10	5.06
MEAN	34935.08	2.27E-10	4.47

Πίνακας 3.2.8: Αποτελέσματα χρονοσειράς όγκου, σχετικά με την ισόθερμο συμπιεστότητας και το μέτρο ελαστικότητας όγκου, για το μοντέλο ρητίνης με βαθμό σταυροδέσμησης 92%.

Επομένως, η εκτίμηση για το μέτρο ελαστικότητας όγκου είναι $B = 4.18 \pm 0.30$ GPa για βαθμό σταυροδέσμευσης 71% και $B = 4.47 \pm 0.01$ GPa για βαθμό σταυροδέσμευσης 92%. Τα αποτελέσματα έρχονται σε συμφωνία με την προηγούμενη εργασία ^[14], στην οποία μέσω της ογκομετρικής μεθόδου το μέτρο ελαστικότητας όγκου υπολογίστηκε $B = 4.1 - 4.4$ GPa. Με βάση άλλες προηγούμενες έρευνες το B έχει εκτιμηθεί 3.1 GPa. ^{[33][52]} Ενώ πειραματικά η τιμή εκτιμάται 2.9 GPa. ^[53]

3.3 Θερμοκρασία Υαλώδους Μετάπτωσης

Για τον υπολογισμό της θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης (T_g), όπως προαναφέρθηκε και στην Ενότητα Β, σχεδιάστηκε ένα πρόγραμμα ψύξης στο περιβάλλον του LAMMPS και μέσω των αποτελεσμάτων προέκυψαν οι μέσοι όροι της πυκνότητας των μοντέλων σε κάθε εξεταζόμενη θερμοκρασία. Στη συνέχεια, μέσω του κώδικα που αναπτύχθηκε στο MatLab και παρουσιάστηκε παραπάνω, υπολογίστηκε η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης T_g και ο συντελεστής συσχέτισης R^2 για τα διαγράμματα πυκνότητας – θερμοκρασίας, που κατασκευάστηκαν.

Με βάση την αλλαγή στην κλίση της γραφικής παράστασης της πυκνότητας συναρτήσει της θερμοκρασίας, υπολογίστηκε η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης, T_g . Ωστόσο, οι καμπύλες πυκνότητας (ρ) συναρτήσει της θερμοκρασίας (T), παρουσιάζουν σημαντικές διακυμάνσεις και έτσι δημιουργείται αβεβαιότητα σχετικά με την εκτίμηση της T_g . ^[14] Συγκεκριμένα, για κάθε υποσύνολο δεδομένων σχεδιάζεται η βέλτιστη γραμμική προσαρμογή και το σημείο τομής τους αντιπροσωπεύει την εκτίμηση για το σημείο υαλώδους μετάπτωσης (βλ. **Σχήμα 3.3.7**). Η καταλληλότητα της προσαρμογής ποσοτικοποιείται μέσω του συντελεστή συσχέτισης R^2 του συστήματος, ο οποίος υπολογίζεται με χρήση των εξισώσεων (2.5) και (2.6). Το σημείο υαλώδους μετάπτωσης ($T_{g, cool_rate}$) κάθε απεικόνισης υπολογίζεται ως η μέση τιμή των $T_{g,i}$ (i: βήμα επανάληψης), τα οποία παρουσίασαν το μεγαλύτερο συντελεστή συσχέτισης R^2 . Η τελική τιμή της θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης για τους εξεταζόμενους βαθμούς σταυροδέσμευσης υπολογίζεται ως ο μέσος όρος των $T_{g, cool_rate}$, ενώ το σφάλμα της μέτρησης είναι η τυπική απόκλιση της μέσης τιμής.

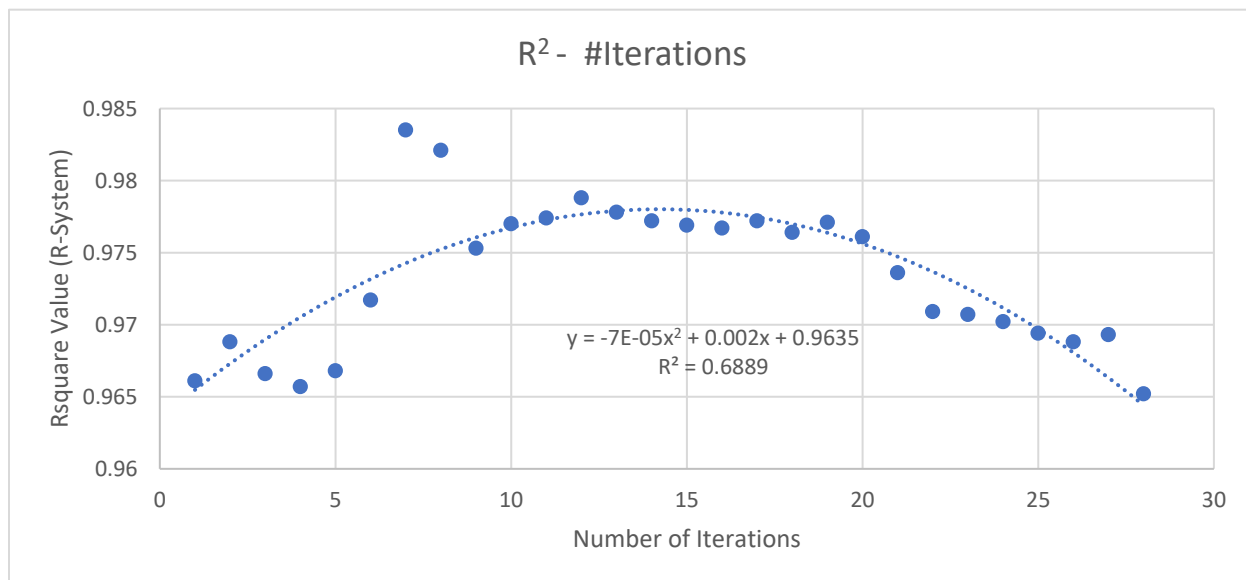
Με βάση την εκτίμηση του T_g στην προηγούμενη εργασία ^[14], στα ξηρά μοντέλα, κρίθηκε ότι οι περιοχές ελέγχου είναι 450 – 300 K για τις απεικονίσεις με $n = 71\%$ και 450 – 600K για τις

απεικονίσεις με $n = 92\%$, καθώς μέσα σε αυτά το θερμοκρασιακά εύρη εκτιμήθηκαν τα T_g του ξηρού υλικού. Επίσης, για να μειώσουμε το σφάλμα των μετρήσεων λόγω του υψηλού ρυθμού ψύξης που χρησιμοποιήθηκε, ακολουθείται η μεθοδολογία του J. D. Ferry ^[54], σύμφωνα με την οποία από κάθε υπολογιζόμενο T_g πρέπει να αφαιρεθεί η ποσότητα που ισούται με το δεκαδικό λογάριθμο του χρησιμοποιηθέντος ρυθμού ψύξης, επί 3K. Όπως προναφέρθηκε στην Ενότητα Β ο ρυθμός ψύξης στην εν λόγω εργασία είναι $0.25 \cdot 10^{10} \text{ s}^{-1}$, επομένως αφαιρέθηκαν από κάθε εκτίμηση 28.19K.

Παρακάτω παρουσιάζονται οι γραφικές παραστάσεις των εκτιμώμενων R^2 , συναρτήσει του αριθμού των επαναλήψεων που χρειάστηκαν για τον χωρισμό των δεδομένων, με βάση τη λογική που αναλύεται στην Ενότητα Β. Επίσης, παρουσιάζεται και η υπολογιζόμενη τιμή του σημείου υαλώδους μετάπτωσης, για κάθε απεικόνιση, με και χωρίς τη διόρθωση του Ferry.

Για τις απεικονίσεις με βαθμό σταυροδέσμησης 71%:

1^η Απεικόνιση:



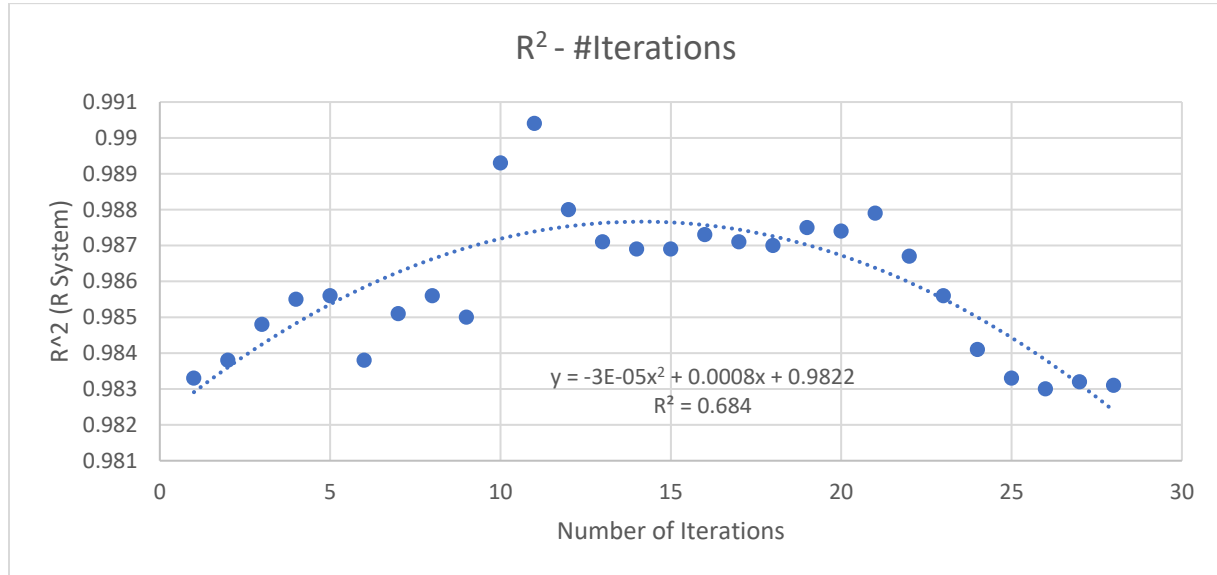
Σχήμα 3.3.1: Συντελεστής συσχέτισης R^2 συναρτήσει του αριθμού των επαναλήψεων, της επαναληπτικής μεθόδου για τον υπολογισμό των $T_{g, cool_rate}$ και R^2 , για την 1^η απεικόνιση του μοντέλου με βαθμό σταυροδέσμησης 71%.

Με βάση το παραπάνω διάγραμμα προκύπτει:

Εκτιμώμενο R^2:		
0.98		
Εκτιμώμενο T_g:		
$T_{g, cool_rate}$:	372.3	Kelvin
$T_{g, Ferry}$:	344.2	
	71.0	Celsius

Πίνακας 3.3.1: Εκτιμώμενο T_g και συντελεστής συσχέτισης R^2 , για την 1^η απεικόνιση, του μοντέλου με βαθμό σταυροδέσμησης 71%.

▪ 2^η Απεικόνιση:



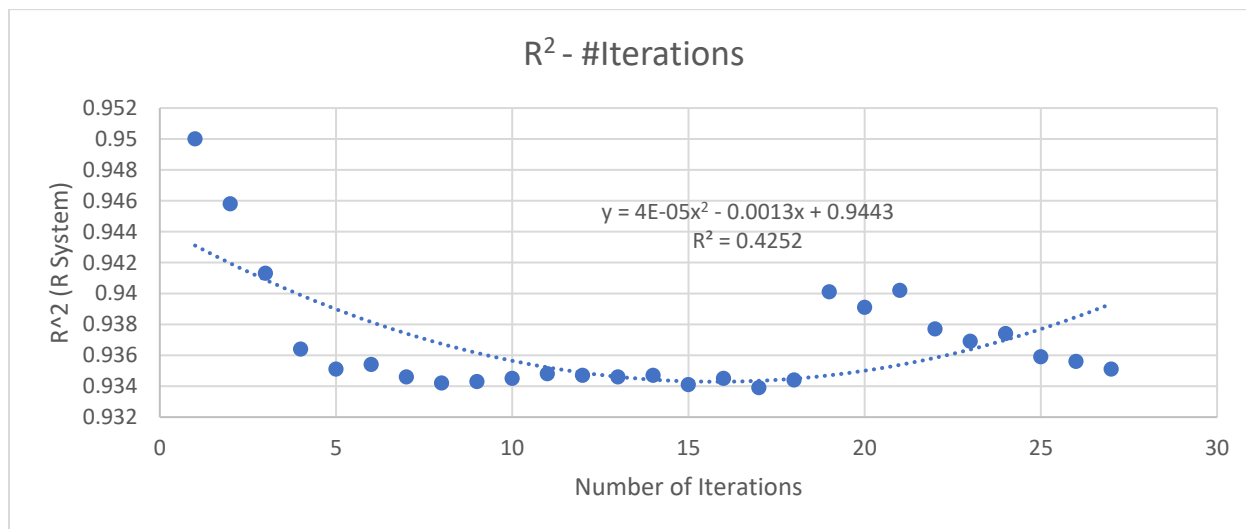
Σχήμα 3.3.2: Συντελεστής συσχέτισης R^2 συναρτήσει του αριθμού των επαναλήψεων, της επαναληπτικής μεθόδου για τον υπολογισμό των $T_{g, cool_rate}$ και R^2 , για τη 2^η απεικόνιση του μοντέλου με βαθμό σταυροδέσμησης 71%.

Με βάση το παραπάνω διάγραμμα προκύπτει:

Εκτιμώμενο R^2:		
0.99		
Εκτιμώμενο T_g:		
$T_{g, cool_rate}$:	362.4	Kelvin
$T_{g, Ferry}$:	334.2	
	61.0	Celsius

Πίνακας 3.3.2: Εκτιμώμενο T_g και συντελεστής συσχέτισης R^2 , για τη 2^η απεικόνιση, του μοντέλου με βαθμό σταυροδέσμησης 71%.

▪ 3^η Απεικόνιση:



Σχήμα 3.3.3: Συντελεστής συσχέτισης R^2 συναρτήσει των αριθμό των επαναλήψεων, της επαναληπτικής μεθόδου για τον υπολογισμό των $T_{g, cool_rate}$ και R^2 , για την 3^η απεικόνιση του μοντέλου με βαθμό σταυροδέσμησης 71%.

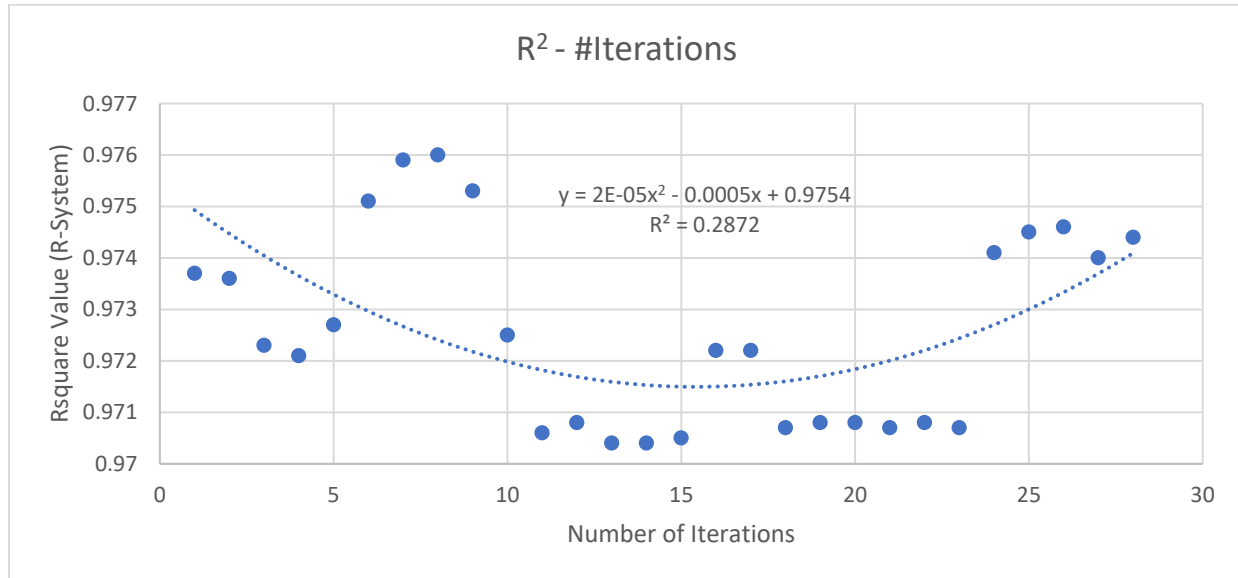
Με βάση το παραπάνω διάγραμμα προκύπτει:

Εκτιμώμενο R^2:		
0.94		
Εκτιμώμενο T_g:		
$T_{g, cool_rate}$:	379.8	Kelvin
$T_{g, Ferry}$:	351.6	
	78.5	Celsius

Πίνακας 3.3.3: Εκτιμώμενο T_g και συντελεστής συσχέτισης R^2 , για την 3^η διαμόρφωση, του μοντέλου με βαθμό σταυροδέσμησης 71%.

Για τις απεικονίσεις με βαθμό σταυροδέσμησης 92%:

▪ 1^η Απεικόνιση:



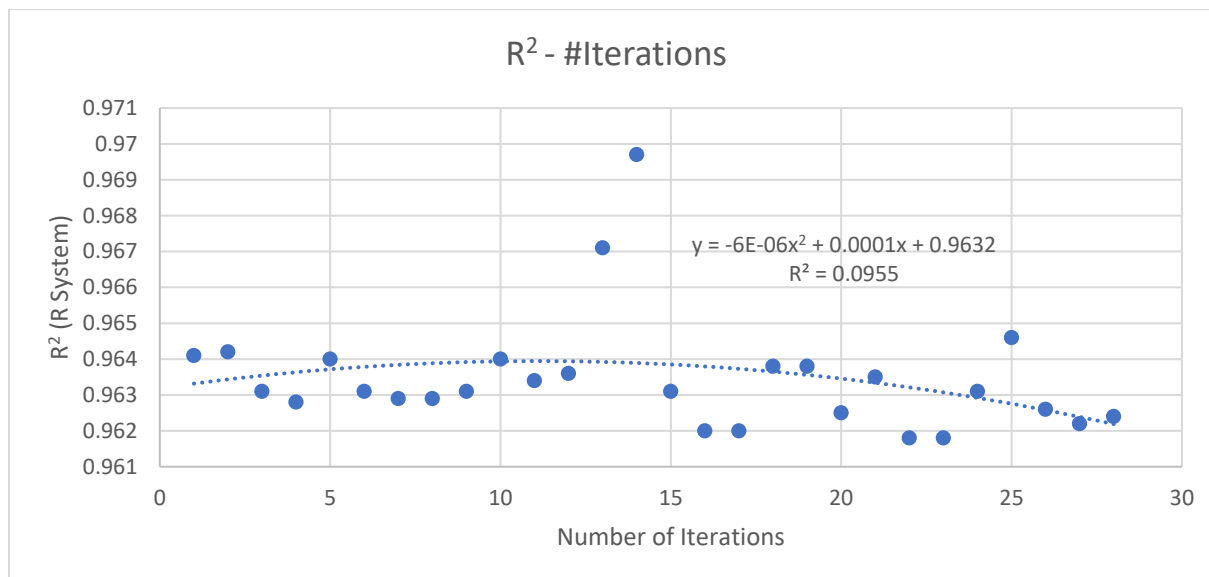
Σχήμα 3.3.4: Συντελεστής συσχέτισης R^2 συναρτήσει των αριθμό των επαναλήψεων, της επαναληπτικής μεθόδου για τον υπολογισμό των $T_{g, cool_rate}$ και R^2 , για την 1^η απεικόνιση του μοντέλου με βαθμό σταυροδέσμησης 92%.

Με βάση το παραπάνω διάγραμμα προκύπτει:

Εκτιμώμενο R^2:		
0.97		
Εκτιμώμενο T_g:		
$T_{g, cool_rate}$:	486.2	Kelvin
$T_{g, Ferry}$:	458.0	
	184.9	Celsius

Πίνακας 3.3.4: Εκτιμώμενο T_g και συντελεστής συσχέτισης R^2 , για την 1^η απεικόνιση, του μοντέλου με βαθμό σταυροδέσμησης 92%.

▪ 2^η Απεικόνιση:



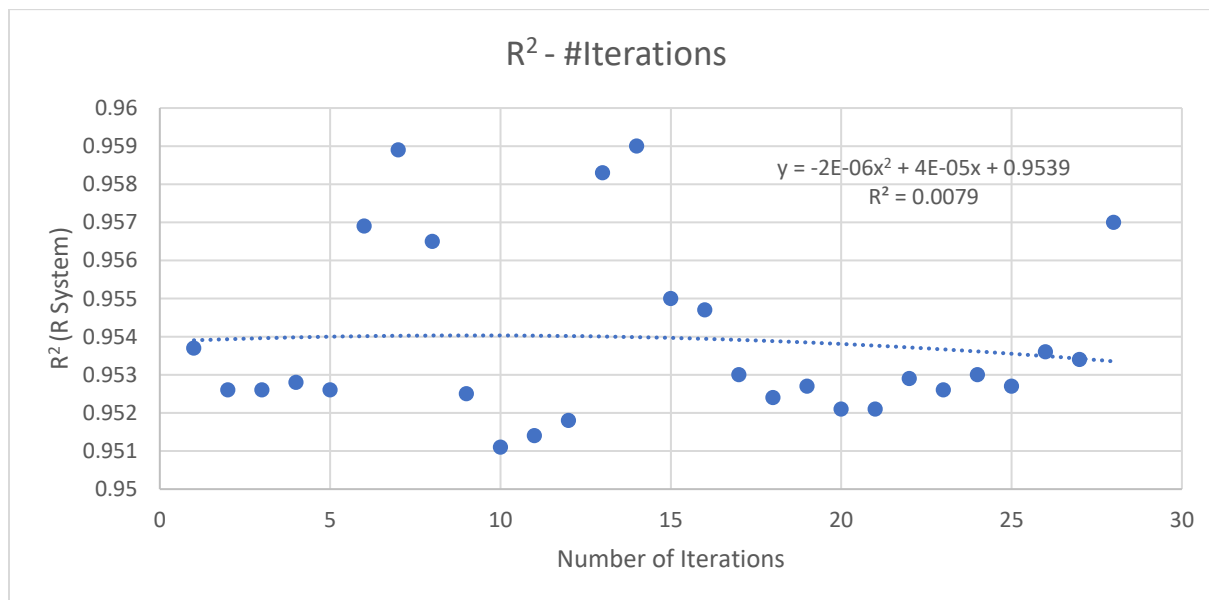
Σχήμα 3.3.5: Συντελεστής συσχέτισης R^2 συναρτήσει των αριθμό των επαναλήψεων, της επαναληπτικής μεθόδου για τον υπολογισμό των $T_{g, cool_rate}$ και R^2 , για τη 2^η απεικόνιση του μοντέλου με βαθμό σταυροδέσμησης 92%.

Με βάση το παραπάνω διάγραμμα προκύπτει:

Εκτιμώμενο R^2:		
0.96		
Εκτιμώμενο T_g:		
$T_{g, cool_rate}$:	431.4	Kelvin
$T_{g, Ferry}$:	403.3	
	130.0	Celsius

Πίνακας 3.3.5: Εκτιμώμενο T_g και συντελεστής συσχέτισης R^2 , για τη 2^η απεικόνιση, του μοντέλου με βαθμό σταυροδέσμησης 92%.

▪ 3^η Απεικόνιση:



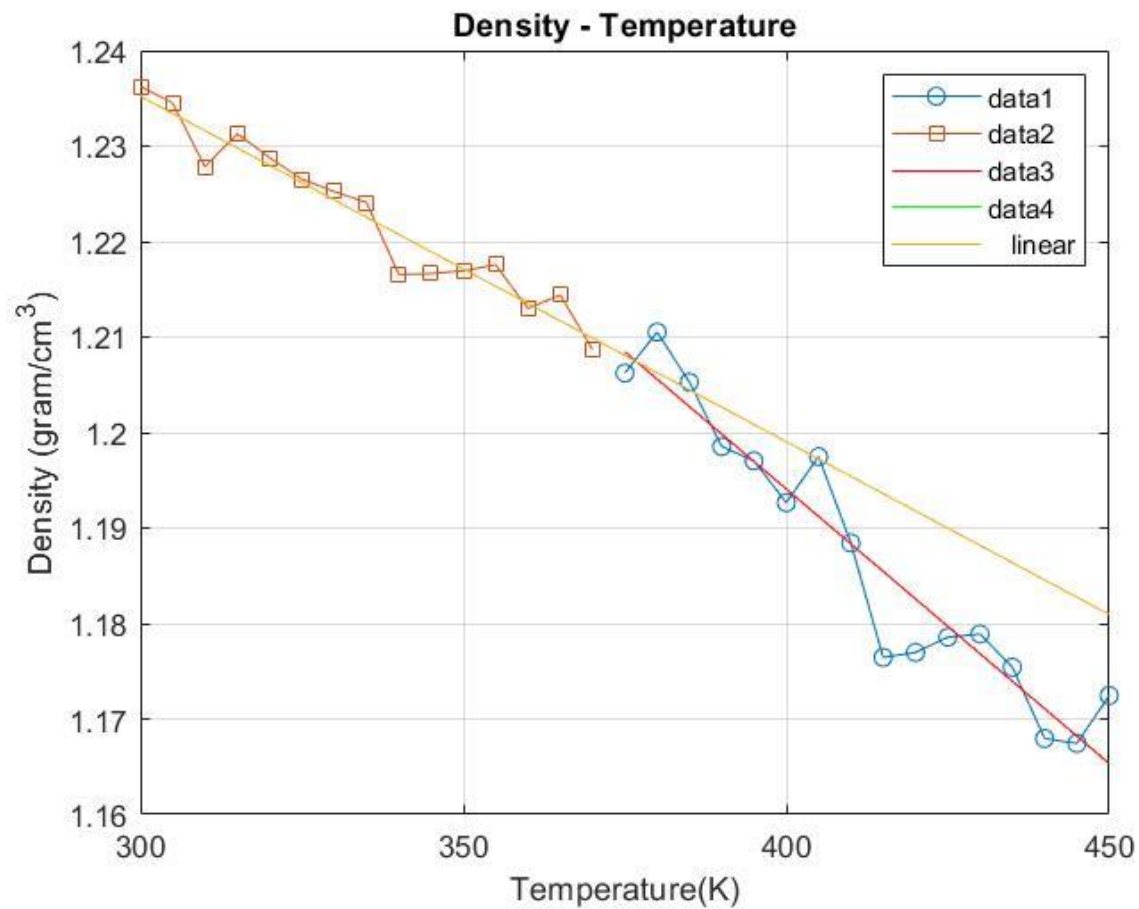
Σχήμα 3.3.6: Συντελεστής συσχέτισης R^2 συναρτήσει των αριθμών των επαναλήψεων, της επαναληπτικής μεθόδου για τον υπολογισμό των $T_{g, cool_rate}$ και R^2 , για την 3^η απεικόνιση του μοντέλου με βαθμό σταυροδέσμησης 92%.

Με βάση το παραπάνω διάγραμμα προκύπτει:

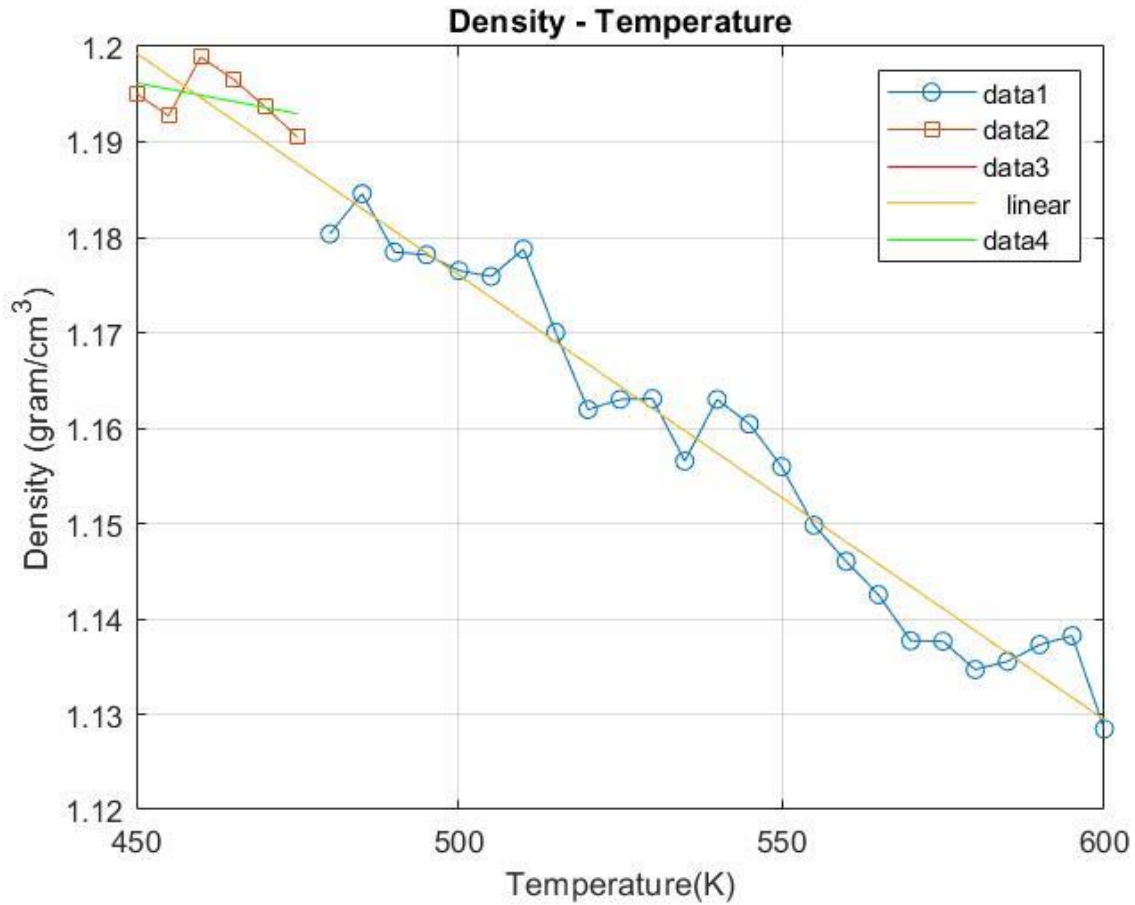
Εκτιμώμενο R^2:		
0.95		
Εκτιμώμενο T_g:		
$T_{g, cool_rate}$:	491.0	Kelvin
$T_{g, Ferry}$:	462.8	
	189.7	Celsius

Πίνακας 3.3.6: Εκτιμώμενο T_g και συντελεστής συσχέτισης R^2 , για την 3^η απεικόνιση, του μοντέλου με βαθμό σταυροδέσμησης 92%.

Παρακάτω παρουσιάζονται ενδεικτικά δύο διαγράμματα πυκνότητας συναρτήσει της θερμοκρασίας (ένα για $n = 71\%$ και ένα για $n = 92\%$), στα οποία είναι εμφανής η αλλαγή της κλίσης της ευθείας, υποδηλώνοντας το εκτιμώμενο T_g .



Σχήμα 3.3.7: Γραφική παράσταση πυκνότητας συναρτήσει της θερμοκρασίας, για βαθμό σταυροδέσμησης 71%.



Σχήμα 3.3.8: Γραφική παράσταση πυκνότητας συναρτήσει της θερμοκρασίας, για βαθμό σταυροδέσμησης 92%.

Με βάση τα παραπάνω διαγράμματα, παρατηρούμε ότι για τις απεικονίσεις με $n = 71\%$, οι τιμές των R^2 είναι πολύ περισσότερο συσχετισμένες, σε σχέση με τις τιμές των R^2 για $n = 92\%$. Όπως αναφέρθηκε στην αρχή, αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι, οι καμπύλες πυκνότητας (ρ) συναρτήσει της θερμοκρασίας (T), παρουσιάζουν σημαντικές διακυμάνσεις και έτσι δημιουργείται αβεβαιότητα σχετικά με την εκτίμηση της T_g (βλ. **Σχήμα 3.3.7** και **3.3.8**). Πολύ μεγαλύτερες διακυμάνσεις παρουσιάστηκαν στις απεικονίσεις με $n = 92\%$, για αυτό το λόγο οι τιμές R^2 αυτών των απεικονίσεων είναι πολύ περισσότερο ασυσχέτιστες. Επίσης, χαρακτηριστικό είναι το γεγονός ότι, παρουσιάζεται μεγαλύτερο εύρος τιμών R^2 , για $n = 71\%$ και πολύ μικρότερο

για $n = 92\%$. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι δεν παρουσιάζεται μεγάλη διαφορά στην κλίση των διαγραμμάτων $\rho(T)$, για $n = 92\%$ (βλ. **Σχήμα 3.3.8**). Για να είναι πιο εμφανές το σημείο αλλαγής κλίσης, θα μπορούσαμε να αυξήσουμε το θερμοκρασιακό εύρος, συνεχίζοντας να ψύχουμε τα συστήματα κάτω από του 450 K, καθώς το εκτιμώμενο T_g είναι πολύ κοντά σε αυτή την τιμή. Σε αυτή την περίπτωση, τα διαγράμματα των απεικονίσεων για $n = 92\%$ είναι πιο πιθανό να παρουσιάσουν την παραβολική μορφή με μέγιστο, όπως τα **Σχήματα 3.3.1** και **3.3.2**.

Λόγω κακής προσαρμογής των ευθειών σε κάθε επανάληψη, υπήρξαν αρκετές «υπερβολικές εκτιμήσεις» (*outliers*) για το $T_{g, i}$ (i : βήμα επανάληψης). Ως «υπερβολικές εκτιμήσεις» (*outliers*) θεωρούνται και τα αρχικά και τελικά σημεία, λόγω της μεγάλης ανισότητας των υποσυνόλων όσο αφορά τον αριθμό των δεδομένων τους. Εξαιτίας, των έντονων διακυμάνσεων του $\rho(T)$ και της κακής προσαρμογής των δεδομένων, ιδιαίτερα στις απεικονίσεις για $n = 92\%$, είναι δύσκολη η επιλογή των μέγιστων R^2 , τα οποία αντιστοιχούν στα $T_{g, i}$, από το μέσο όρο των οποίων θα υπολογίσουμε το $T_{g, cool_rate}$. Για τον υπολογισμό του $T_{g, cool_rate}$ σε κάθε απεικόνιση δεν χρησιμοποιήθηκαν οι *outliers*.

Για να υπολογίσουμε επομένως τη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης για κάθε σύστημα (71% και 92%), εξάγουμε τον μέσο όρο από τις τρεις απεικονίσεις του καθενός:

crosslinking degree (%)	$T_{g, cool_rate}^{wet}$ (K)	$T_{g, Ferry}^{wet}$ (K)
71	371.5 ± 8.8	343.3 ± 8.8
92	469.5 ± 33.2	441.3 ± 33.2

Πίνακας 3.3.7: Τελική εκτιμώμενη τιμή για τη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης T_g (για τα ενυδατωμένα συστήματα) για κάθε εξεταζόμενο βαθμό σταυροδέσμησης.

Αρχικά, παρατηρούμε ότι οι εκτιμώμενες τιμές για κάθε βαθμό σταυροδέσμησης διαφέρουν σημαντικά μεταξύ τους, επομένως μπορούμε να ισχυρισθούμε με ασφάλεια ότι ο βαθμός σταυροδέσμησης είναι σημαντικός παράγοντας για την τιμή του T_g , καθώς παρατηρήθηκε για όλα τα πειράματα μεγάλη απόκλιση.

Σύμφωνα με τη μελέτη των ξηρών ρητινών ^[14] η εκτιμώμενη τιμή θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης για κάθε εξεταζόμενο βαθμό σταυροδέσμησης είναι η εξής:

crosslinking degree (%)	$T_{g,cool_rate}^{dry}$ (K)	$T_{g,Ferry}^{dry}$ (K)
71	408 ± 8	378 ± 8
92	520 ± 12	490 ± 12

Πίνακας 3.3.8: Τελική εκτιμώμενη τιμή για τη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης T_g (για τα ξηρά συστήματα) για κάθε εξεταζόμενο βαθμό σταυροδέσμησης.

Είναι φανερό ότι παρατηρείται μείωση της θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης και για τους δύο βαθμούς σταυροδέσμησης. Αυτή η συμπεριφορά είναι αναμενόμενη λόγω της παρουσίας νερού, το οποίο προκαλεί γήρανση σύμφωνα και με προηγούμενες εργασίες. ^[4] Με βάση προηγούμενες έρευνες σε παρόμοια συστήματα το T_g της υγρής ρητίνης εκτιμάται ότι βρίσκεται στην περιοχή των 50 – 170 °C. Τα αποτελέσματα της παρούσας εργασίας φαίνεται να είναι σύμφωνα με τις πειραματικές τιμές. Στον παρακάτω πίνακα δίνονται ορισμένες πειραματικές μετρήσεις για ενυδατωμένες ρητίνες:

Πίνακας 3.3.9: Εκτιμήσεις θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης σε διάφορα παρόμοια συστήματα, παλαιότερων μελετών. ^{[4][16][31][34][55][56][57]}

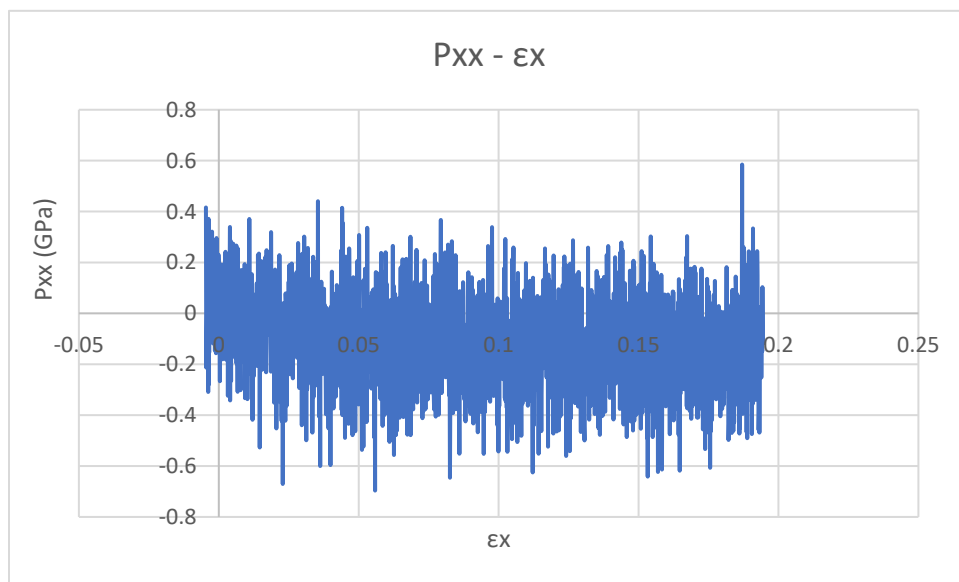
Σύστημα	Πειραματικό T_g (°C)	Υπολογιστικό T_g
scrimp resins SC11, SC15, and SC79, Applied Pleramic, Inc., Benicia, CA	52 - 170	-
DGEBA + mPDA	80 - 124	120
DGEBA + JEFFAMINE®-D230	-	92
DGEBA + Permabond ESP 470	76,9 – 125,6	-
DGEBA + DETA	79	-
commercial cold-cured epoxy adhesive - MAPEI S.p.A	48 - 57	-
3M Company (3M 5042)	73	-
DGEBA + Aradur 450 BD (Polyamidoamine adduct)	75	-

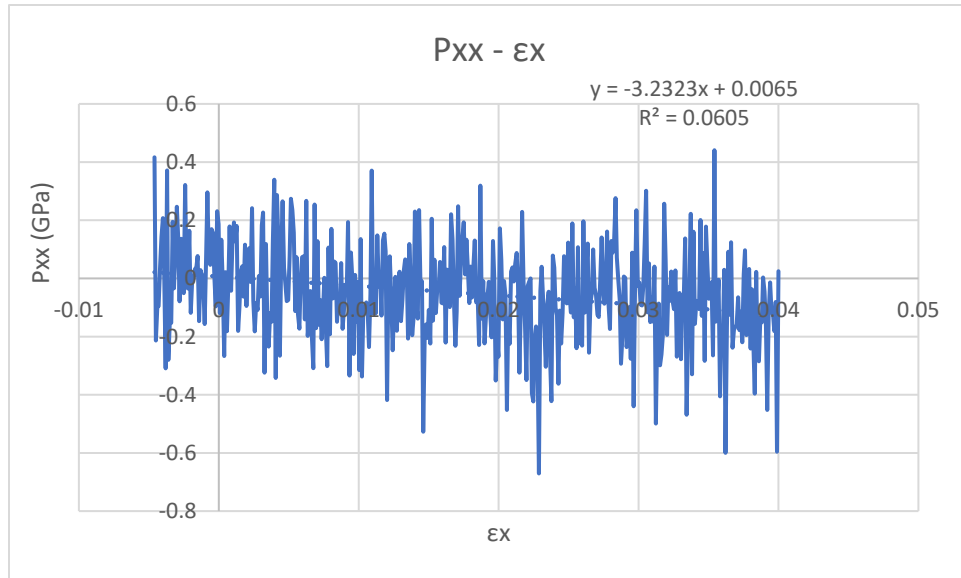
3.4 Μέτρο Ελαστικότητας και λόγος Poisson

Για τον υπολογισμό του μέτρου ελαστικότητας αρχικά είναι αναγκαίο να υπολογιστεί το αρχικό μήκος της πλευράς (l_0), που εξετάστηκε στο εκάστοτε πείραμα. Το αρχικό μήκος θεωρείται ίσο με το μέσο όρο των τιμών μήκους από την φάση της εξισορρόπησης, για τα δύο πρώτα ns. Με χρήση αυτής της τιμής που είναι χαρακτηριστική για κάθε μοντέλο και για κάθε πλευρά υπολογίζεται η στιγμιαία παραμόρφωση σε κάθε πλευρά μέσω του εξής τύπου:

$$\varepsilon_i(t) = \frac{l_t - l_0}{l_0} \quad (3.4)$$

όπου, ο δείκτης i συμβολίζει τη διεύθυνση, που μπορεί να είναι x , y , z και το t συμβολίζει την κάθε χρονική στιγμή. Χρησιμοποιώντας ρυθμό παραμόρφωσης 10^8 s^{-1} για 2 εκατ. χρονικά βήματα (2 ns) επιτυγχάνεται παραμόρφωση 20%. Στη συνέχεια για τον υπολογισμό των E_x , E_y και E_z κατασκευάζονται διαγράμματα τάσης παραμόρφωσης και το μέτρο ελαστικότητας εκτιμάται από την κλίση της ευθείας, που περιγράφει τα αποτελέσματα για μικρές παραμορφώσεις σε κάθε περίπτωση. Τέλος, υπολογίζεται ο μέσος όρος των E_x , E_y και E_z , για τον υπολογισμό του E κάθε απεικόνισης. Αυτή η διαδικασία είναι απαραίτητη λόγω του μικρού μεγέθους των εξεταζόμενων μοντέλων. Παρακάτω παρουσιάζεται το διάγραμμα τάσης – παραμόρφωσης της πρώτης απεικόνισης, για $n = 71\%$. Χρησιμοποιούνται τα δεδομένα μέχρι η παραμόρφωση να φτάσει το 4%, καθώς εκεί είναι εμφανής η κλίση.





Σχήμα 3.4.1: Πάνω: Παρουσιάζεται η συνάρτηση της κάθετα ασκόμενης πίεσης στο άξονα x , συναρτήσει της παραμόρφωσης. Κάτω: Εξάρτηση της κάθετα ασκόμενης πίεσης στον άξονα x με την παραμόρφωση έως 4%.

Στο πάνω διάγραμμα παρουσιάζονται τα αποτελέσματα ολόκληρης της προσομοίωσης, ενώ το κάτω διάγραμμα περιλαμβάνει τα αποτελέσματα της προσομοίωσης μέχρι η παραμόρφωση να φτάσει το 4%. Ουσιαστικά, το δεύτερο διάγραμμα εστιάζει στην περιοχή ενδιαφέροντος.

Ο λόγος Poisson εκτιμάται ως ο λόγος της παραμόρφωσης στη διεύθυνση που είναι κάθετη στη διεύθυνση εφελκυσμού, προς την παραμόρφωση στη διεύθυνση εφελκυσμού. Για αξονική παραμόρφωση κατά τον άξονα x :

$$\nu = -\frac{\varepsilon_y}{\varepsilon_x} = -\frac{\varepsilon_z}{\varepsilon_x} \quad (3.5)$$

Παρακάτω παρουσιάζεται ο πίνακας των αποτελεσμάτων:

Πίνακας 3.4.1: Αποτελέσματα πειραμάτων παραμόρφωσης για το μέτρο ελαστικότητας E και το λόγο

Poisson ν .

CROSSLINKING DEGREE N=71%	MODEL	AXIS	E (GPa)	E_{conf, i} (GPa)	E_n (GPa)	ν	$\nu_{conf, i}$	ν_n
	CONF1	x	3.3429	2.5774	3.2222	0.3941	0.4003	0.4063
		y	2.5354			0.4186		
		z	1,8539			0.3882		
	CONF2	x	3,2323	2.7825		0.3915	0.4296	
		y	2,4238			0.5120		
		z	2,6913			0.3854		
	CONF3	x	3,4960	4.3067		0.4063	0.3888	
		y	4,5992			0.3925		
		z	4,8249			0.3677		
N=92%	CONF1	x	4,1611	3.8238	3.2491	0.3793	0.3801	0.3653
		y	2,5914			0.3875		
		z	4,7190			0.3736		
	CON2	x	2,6614	2.7919		0.3583	0.3605	
		y	2,6051			0.3561		
		z	3,1091			0.3672		
	CONF3	x	3,6677	3.1317		0.3471	0.3553	
		y	2,2283			0.3492		
		z	3,4990			0.3696		

Επομένως, για $n = 71\%$ το μέτρο ελαστικότητας Young υπολογίζεται 3.2 ± 0.5 GPa, ενώ για $n = 92\%$ υπολογίζεται 3.2 ± 0.3 GPa, όσο αφορά το λόγο Poisson $\nu = 0,41 \pm 0.01$ και $\nu = 0.37$

± 0.01 . Στην προηγούμενη μελέτη ^[14] των ξηρών μοντέλων υπολογίστηκε για $n = 71\%$ το $E = 2.0 \pm 1.2$ GPa και το $\nu = 0.43 \pm 0.03$, ενώ για $n = 92\%$ το $E = 2.6 \pm 0.7$ GPa και το $\nu = 0.40 \pm 0.01$. Εφόσον οι μετρήσεις μας είναι εντός του στατιστικού σφάλματος των προηγούμενων, θεωρούμε ότι η παρουσία νερού 1% w/w ξ.β δεν επηρέασε το μέτρο ελαστικότητας Young. Παρακάτω παρουσιάζονται αποτελέσματα σχετικά με το E , για παρόμοια συστήματα με βαθμό σταυροδέσμησης > 0.8 και με συγκέντρωση νερού 1%.

Πίνακας 3.4.2: Εκτιμήσεις μέτρου ελαστικότητας Young σε διάφορα παρόμοια συστήματα, παλαιότερων μελετών. ^{[5][9][33][52]}

Σύστημα	Νερό wt%	E (GPa)
SU-8	1	5.03 ± 0.15
EPON862 (diglycidyl ether of bisphenol F) + TETA (triethylenetetramine)	1	3.2
EPON-828 + DETA (diethylenetriamine)	1	3.8 ± 0.2

Όσο αφορά το λόγο Poisson, παλαιότερη υπολογιστική έρευνα έχει εκτιμήσει $\nu = 0.36 \pm 0.01$. ^[55]

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Σκοπός της εργασίας ήταν να μελετήσει τις επιπτώσεις της υγρασίας στις θερμομηχανικές ιδιότητες ενός εμπορικού εποξειδικού συστήματος, σε δύο διαφορετικούς βαθμούς σταυροδέσμησης (71 και 92%). Εξαιτίας της πολύπλοκης φύσης της σχέσης μεταξύ του βαθμού σταυροδέσμησης και της περιεκτικότητας σε νερό, το φαινόμενο της γήρανσης μελετήθηκε έμμεσα, με χρήση πλήρως λεπτομερών ατομικών μοντέλων. Για να διασφαλίσουμε την ακρίβεια και εγκυρότητα των αποτελεσμάτων, κατασκευάστηκαν τρεις απεικονίσεις για κάθε εξεταζόμενο βαθμό σταυροδέσμησης και υπολογίστηκαν οι μέσοι όροι, ως τα τελικά αποτελέσματα. Υπολογίστηκε το μέτρο ελαστικότητας όγκου, το μέτρο ελαστικότητας Young, ο λόγος Poisson και η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης.

Τα συστήματα απαίτησαν αρκετά μεγάλους χρόνους εξισορρόπησης, φτάνοντας τα 20 και 35 ns, για βαθμό σταυροδέσμησης 71 και 92%, αντίστοιχα. Παρατηρούμε ότι με την αύξηση του βαθμού σταυροδέσμησης, αυξήθηκε και η απαίτηση σε χρόνο εξισορρόπησης. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι το μέτρο ελαστικότητας όγκου έμεινε σταθερό και δεν επηρεάστηκε από την προσθήκη των 14 μορίων νερού, με τιμή $B = 4.18 \pm 0.30$ GPa, για $n = 71\%$ και $B = 4.47 \pm 0.01$ GPa, για $n = 92\%$. Αντίθετα, στον υπολογισμό του σημείου υαλώδους μετάπτωσης, παρατηρήθηκε μείωση του T_g και για τους δύο βαθμούς σταυροδέσμησης. Μία συμπεριφορά η οποία είναι αναμενόμενη λόγω του φαινομένου της γήρανσης που προκαλείται από το νερό. Συγκεκριμένα, για τα ενυδατωμένα συστήματα, υπολογίστηκε το $T_g = 343.3 \pm 8.8$ K για $n = 71\%$, ενώ για το σύστημα με $n = 92\%$, υπολογίζεται $T_g = 441.3 \pm 33.2$ K, λαμβάνοντας υπόψη τη διόρθωση του Ferry. Σύμφωνα με τη μελέτη των ξηρών ρητινών^[14] η εκτιμώμενη τιμή είναι 378 ± 8 K και 490 ± 12 K για 71% και 92% αντίστοιχα, λαμβάνοντας και πάλι υπόψη τη διόρθωση του Ferry. Επομένως, οι ρητίνες και για τους δύο βαθμούς σταυροδέσμησης ακολουθούν την αναμενόμενη συμπεριφορά και το εκτιμώμενο σημείο μετάβασης βρίσκεται εντός των εκτιμήσεων προηγούμενων πειραμάτων, άλλων ερευνητικών ομάδων. Τέλος, για τον υπολογισμό του μέτρου Young και του λόγου Poisson, δεν φαίνεται να υπάρχει μείωση των μεγεθών. Αντίθετα, το μέτρο Young υπολογίζεται μεγαλύτερο, αλλά η διαφορά είναι μικρή και μπορούμε να θεωρήσουμε ότι βρισκόμαστε εντός στατιστικού σφάλματος. Το ίδιο ισχύει και για το λόγο Poisson. Συγκεκριμένα, για $n = 71\%$ το μέτρο ελαστικότητας Young υπολογίζεται 3.2 ± 0.5 GPa, ενώ για $n = 92\%$ υπολογίζεται 3.2 ± 0.3 GPa, όσο αφορά το λόγο Poisson $\nu = 0,41 \pm 0.01$ και $\nu = 0.37 \pm 0.01$,

αντίστοιχα. Στην προηγούμενη μελέτη ^[14] των ξηρών μοντέλων υπολογίστηκε για $n = 71\%$ το $E = 2.0 \pm 1.2$ GPa και το $\nu = 0.43 \pm 0.03$, ενώ για $n = 92\%$ το $E = 2.6 \pm 0.7$ GPa και το $\nu = 0.40 \pm 0.01$. Τα αποτελέσματα για τις ενυδατωμένες ρητίνες είναι παρόμοια με άλλα πειράματα της βιβλιογραφίας. Επομένως, για προσθήκη 1% νερού κατά βάρος ξηρής ρητίνης, πάντα με βάση τη προηγούμενη μελέτη ^[14], και αγνοώντας το ενδεχόμενο χημικών αντιδράσεων μεταξύ ρητίνης και νερού, μπορούμε να ισχυριστούμε ότι το σύστημα είναι ανθεκτικό στη συγκεκριμένη συγκέντρωση υγρασίας, όσο αφορά τις μηχανικές του ιδιότητες, ενώ η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης φαίνεται να παρουσιάζει μεγαλύτερη ευαισθησία.

Βιβλιογραφία

- [1]: Thomas S. Gates, Jeffrey A., Hinkley, Computational Materials: Modeling and Simulation of Nanostructured Materials and Systems, Langley Research Center, Hampton, Virginia, **2003**.
- [2]: T.C. Clancy, S.J.V. Frankland, J.A. Hinkley, T.S. Gates Molecular modeling for calculation of mechanical properties of epoxies with moisture ingress *Polymer* **2009**, 50 (12), 2736-2742.
- [3]: Sudharsan Pandiyan, Jakub Krajniak, Giovanni Samaey, Dirk Roose, Erik Nies A molecular dynamics study of water transport inside an epoxy polymer matrix *Computational Materials Science* **2015**, 106, 29-37.
- [4]: Amit Chatterjee, John W. Gillespie Jr. Moisture Absorption Behavior of Epoxies and Their S2 Glass Composites *Journal of Applied Polymer Science* **2008**, 108 (6), 3942 – 3951.
- [5]: M. Cho, S. Yu, S. Yang Multiscale Modeling of Hygrothermal Behavior of Epoxy based Nanocomposites, Multiscale Mechanical Design Division, School of Mechanical and Aerospace Engineering, Seoul National University, Gwan-ak, Seoul, Republic of Korea
<http://www.escm.eu.org/eccm15/data/assets/2063.pdf>
- [6]: G. Z. Xiao, M. E. R. Shanahan Swelling of DGEBA/DDA epoxy resin during hygrothermal ageing *Polymer* **1998**, 39 (14), 3253–3260.
- [7]: Y.C. Lin, Xu Chen Moisture sorption–desorption–resorption characteristics and its effect on the mechanical behavior of the epoxy system *Polymer* **2005**, 46 (25), 11994-12003.
- [8]: Youyuan Wang, Yu Liu, Kun Xiao, Can Wang, Zhanxi Zhang The Effect of Hygrothermal Aging on the Properties of Epoxy Resin *Journal of Electrical Engineering and Technology* **2018**, 13 (2), 892-901.
- [9]: Lik-ho Tam, Denvind Lau, Moisture effect on the mechanical and interfacial properties of epoxy bonded *Polymer* **2015**, 57 (28), 132-142.

- [10]: Christopher L. Soles, Albert F. Yee A Discussion of the Molecular Mechanisms of Moisture Transport in Epoxy Resins *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* **2000**, 38 (5), 792–802.
- [11]: C. Li, A. Strachan Molecular simulations of crosslinking process of thermosetting polymers *Polymer* **2010**, 51 (25), 6058–6070.
- [12]: T. C. Clancy, S. J. V. Frankland, J. A. Hinkley Molecular Modeling for Calculation of Mechanical Properties of Epoxies with Moisture Ingress, NASA Langley Research Center, Hampton, VA 23681 <https://ntrs.nasa.gov/archive/nasa/casi.ntrs.nasa.gov/20090023547.pdf>
- [13]: Michael P. Allen “Introduction to Molecular Dynamics Simulation” in *Computational Soft Matter: From Synthetic Polymers to Proteins, Lecture Notes*, vol. 23. Norbert Attig, Kurt Binder, Helmut Grubmüller, Kurt Kremer, Eds. Jülich: NICSeries, **2004**, pp. 1-28 <https://udel.edu/~arthij/MD.pdf>
- [14]: S. V. Kallivokas, A. P. Sgouros, D. N. Theodorou Molecular dynamics simulations of EPON-862/ DETDA epoxy networks: structure, topology, elastic constants, and local dynamics *Soft Matter* **2019**, 15 (4), 721-733.
- [15]: Stephen L. Mayo, Barry D. Olafson, William A. Goddard DREIDING: A Generic Force Field for Molecular Simulations *Journal of Physical Chemistry* **1990**, 94 (26), 8897-8909.
- [16]: S. Masoumi, H. Valipour Effects of moisture exposure on the crosslinked epoxy system: an atomistic study *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering* **2016**, 24 (3), 035011
- [17]: Lik-ho Tam, Chao Wu Molecular Mechanics of the Moisture Effect on Epoxy/Carbon Nanotube Nanocomposites *Nanomaterials* **2017**, 7 (10), 324.
- [18]: Doherty DC, Holmes BN, Leung P, Ross RB. Polymerization molecular dynamics simulations. I. Cross-linked atomistic models for poly(methacrylate) networks *Computational and Theoretical Polymer Science* **1998**, 8 (1-2), 169-78.

- [19]: I. Yarovsky, E. Evans Computer Simulation of Structure and Properties of Crosslinked Polymers: Application to Epoxy Resins *Polymer* **2002**, 43 (3), 963-969.
- [20]: Wu C., Xu W. Xu Atomistic molecular modelling of crosslinked epoxy resin *Polymer* **2006**, 47 (16), 6004-6009.
- [21]: Wu C., Xu W. Atomistic molecular simulations of structure and dynamics of crosslinked epoxy resin *Polymer* **2007**, 48 (19), 5802–5812.
- [22]: Monk J. D., Haskins J. B., Bauschlicher C. W. Lawson J. W. 2015 Molecular dynamics simulations of phenolic resin: construction of atomistic models *Polymer* **2015**, 62, 39–49.
- [23]: Fan H.B., Yuen M.M.F. Material properties of the cross-linked epoxy resin compound predicted by molecular dynamics simulation *Polymer* **2007**, 48 (7), 2174-8.
- [24]: Lin P.H., Khare R. Glass transition and structural properties of glycidylxypropyl-heptaphenyl polyhedral oligomeric silsesquioxane-epoxy nanocomposites: A molecular simulation study *Macromolecules* **2009**, 42, 4319-27.
- [25]: Varshney V., Patnaik S.S., Roy A.K., Farmer B.L. A molecular dynamics study of epoxy-based networks: Cross-linking procedure and prediction of molecular and material properties. *Macromolecules* **2008**, 41, 6837-42.
- [26]: Komarov P.V., Chiu Y.T., Chen S.M., Khalatur P.G., Reineker P. *Macromolecules* **2007**, 40 (22), 8104-8113.
- [27]: Dömötör G., Hentschke R. Equilibrium Swelling of an Epoxy-Resin in Contact with Water – A Molecular Dynamics Simulation Study *Macromolecular Theory and Simulations* **2004**, 13 (6), 506–511.
- [28]: Mijovic J., Zhang H. Local Dynamics and Molecular Origin of Polymer Network–Water Interactions as Studied by Broadband Dielectric Relaxation Spectroscopy, FTIR, and Molecular Simulations *Macromolecules* **2003**, 36 (4), 1279, 1279–1288.

- [29]: Pandiyan S., Krajniak J., Samaey G., Roose D. Nies E. A molecular dynamics study of water transport inside an epoxy polymer matrix *Computational Materials Science* **2015**, 106, 29–37.
- [30]: Yin Q., Zhang L., Jiang B., Yin Q. Du K. Effect of water in amorphous polyvinyl formal: insights from molecular dynamics simulation *Journal of Molecular Modeling* **2015**, 21, 1–9.
- [31]: Jiming Zhou, James P. Lucas Hygrothermal effects of epoxy resin. Part I: the nature of water in epoxy *Polymer* **1999**, 40, 5505–5512.
- [32]: <https://lammps.sandia.gov/>
- [33]: Sudharsan Pandiyan, Jakub Krajniak, Giovanni Samaey, Dirk Roose, Erik Nies A molecular dynamics study of water transport inside an epoxy polymer matrix *Computational Materials Science* **2015**, 106, 29-37.
- [34]: P. Moy, F. E. Karasz Epoxy-Water Interactions *Polymer Engineering & Science* **1980**, 20 (4), 315 – 319.
- [35]: Clemens Bockenheimer, Davis Fata, Wulff Possart New Aspects of Aging in Epoxy Networks. II. Hydrothermal Aging *Journal of Applied Polymer Science* **2004**, 91 (1), 369 – 377.
- [36]: Sylvain Popineau, Corinne Rondeau-Mouro, Christine Sulpice-Gaillet, Martin E.R. Shanahand Free/bound water absorption in an epoxy adhesive *Polymer* **2005**, 46 (24), 10733-10740.
- [37]: Jiming Zhou, James P. Lucas Hygrothermal effects of epoxy resin. Part II: variations of glass transition temperature *Polymer* **1999**, 40 (10), 5513-5522.
- [38]: Carter H.G., Kibler K.G. Langmuir-type model for anomalous moisture diffusion in composite resins. *Journal of Composite Materials* **1978**, 12 (2), 118–31.
- [39]: Feng J., Berger K.R., Douglas E.P. Water vapor transport in liquid crystalline and non-liquid crystalline epoxies *Journal of Materials Science* **2004**, 39 (10), 3413–23.
- [40]: <https://www.scienomics.com/software/>

- [41]: Doros N. Theodorou, Ulrich W. Suter Detailed Molecular Structure of a Vinyl Polymer Glass *Macromolecules* **1985**, 18 (7), 1467-1478.
- [42]: Varshney V., Patnaik S.S., Roy A.K., Farmer B.L. *Macromolecules* **2008**, 41 (18), 6837-6842.
- [43]: S. Plimpton Fast Parallel Algorithms for Short-Range Molecular Dynamics *Journal of Computational Physics* **1995**, 117 (1), 1–19.
- [44]: S. Nosé, A unified formulation of the constant temperature molecular dynamics methods *Journal of Chemical Physics* **1984**, 81 (1), 511-519.
- [45]: W. Q. Hoover, A. J. C. Ladd, B. Moran High-Strain-Rate Plastic Flow Studied via Nonequilibrium Molecular Dynamics *Physical Review Letters* **1982**, 48, 26–28.
- [46]: W. C. Swope, H. C. Andersen, P. H. Berens, K. R. Wilson A Computer Simulation Method for the Calculation of Equilibrium Constants for the Formation of Physical Clusters of Molecules: Application to Small Water Clusters *Journal of Chemical Physics* **1982**, 76 (1), 637–649.
- [47]: M. E. J. Newman, G. T. Barkema *Monte Carlo Methods in Statistical Physics*, Oxford: Oxford University Press, **1999**, pp. 66-68.
- [48]: H. Flyvbjerg, H. G. Petersen Error estimates on averages of correlated data *Journal of Chemical Physics* **1989**, 91 (1), 461–466.
- [49]: <https://www.mathworks.com/products/matlab.html>
- [50]: J. Richeton, S. Ahzi, K. S. Vecchio, F. C. Jiang, R. R. Adharapurapu Influence of temperature and strain rate on the mechanical behavior of three amorphous polymers: Characterization and modeling of the compressive yield stress *International Journal of Solids and Structures* **2006**, 43 (7-8), 2318–2335
- [51]: <https://lammmps.sandia.gov/doc/Manual.html>

- [52]: A. Shokuhfar, B. Arab The effect of cross linking density on the mechanical properties and structure of the epoxy polymers: molecular dynamics simulation *Journal of molecular modeling* **2013**, 19 (9), 3719–3731.
- [53]: J. L. Tack. “Thermodynamic and mechanical properties of EPON 862 with curing agent DETDA by molecular simulation.” Master thesis, Texas A&M University, 2006. <http://hdl.handle.net/1969.1/ETD-TAMU-1069>.
- [54]: J. D. Ferry, Viscoelastic Properties of Polymers, 3rd edn, Willey, New York, 1980.
- [55]: B. De Nève, M.E.R. Shanahan Effects of humidity on an epoxy adhesive *International Journal of Adhesion and Adhesives* **1992**, 12 (3), 191-196.
- [56]: Mariateresa Lettieri, Mariaenrica Frigione Effects of humid environment on thermal and mechanical properties of a cold-curing structural epoxy adhesive *Construction and Building Materials* **2012**, 30, 753-760.
- [57]: Martin Y. M. Chiang, Marta Fernández-Garcia Relation of Swelling and T_g Depression to the Apparent Free Volume of a Particle-Filled, Epoxy-Based Adhesive *Journal of Applied Polymer Science* **2003**, 87 (9), 1436-1444.

